

ZUR REAKTIONSWEISE VON THIOÄTHERN MIT MAGNESIUM IN TETRAHYDROFURAN

von

Hans-Joachim Jaroschek

aus

Neiße/OS

1974 № 272

ZUR REAKTIONSWEISE VON THIOÄTHERN MIT MAGNESIUM IN TETRAHYDROFURAN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Hans-Joachim Jaroschek

aus

Neiße/OS

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1974

Dekan: Universitätsprofessor Dr. J. Christiansen

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Maercker

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

MEINEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Herrn Prof. Dr. A. M a e r c k e r danke ich herzlich für die Bereitstellung des Themas, für seine hervorragende Führung zu wissenschaftlicher Arbeitsweise und seine ständige, unermüdliche Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Prof. Dr. G. H e s s e und der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die großzügige finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. A. H a a g für seine wertvolle Hilfe bei der Interpretation von IR- und Massenspektren.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1971 bis März 1974 am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung,	I
<u>Theoretischer Teil</u>	
1. Ausgangssituation und Problemstellung	1
2. Ergebnisse der Spaltungsreaktionen	7
2.1. Allyl-phenyl-thioäther und 2-Methylallyl-phenyl-thioäther	7
2.2. Die Allyl-Propenyl-Umlagerung bei den Thioätherspaltungen	14
2.3. Phenyl-propenyl-thioäther	18
2.4. Phenyl-alkyl-thioäther, deren Alkylreste nicht zur Bildung mesomeriestabilisierter Carbanionen befähigt sind	25
2.5. Thioäther ohne direkt am Schwefel gebundene Phenylgruppe	29
2.6. Phenyl-Thioäther mit methylsubstituierten Allylresten	32
2.6.1. Crotyl-phenyl-thioäther	32
2.6.2. [Cyclopenten-(2)-yl]-phenyl-thioäther	37
2.6.3. 1,1,3,3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäther	40
2.7. Phenyl-Thioäther mit nichtallylischen mesomeriestabilisierten Abgangsgruppen	45
2.7.1. Benzyl-phenyl-thioäther	45
2.7.2. Formaldehyd-thioacetale	48
2.7.3. Phenyl-Thioäther mit zum Brückenatom β -ständiger Carbonylgruppe	51
2.7.4. Cyclopentadienyl-phenyl-thioäther	60
3. Diskussion der Ergebnisse und des Reaktionsmechanismus	67

Experimenteller Teil

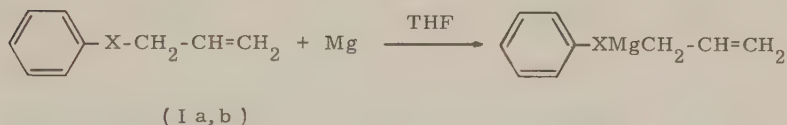
4.	Allgemeines	84
5.	Untersuchungen mit Allyl-phenyl-thioäther und 2-Methylallyl-phenyl-thioäther	85
5.1.	Darstellung von Allyl-phenyl-thioäther	85
5.2.	Spaltung von Allyl-phenyl-thioäther	86
5.3.	Untersuchungen über die Abhängigkeit der Spaltungs- geschwindigkeit von der Magnesiummenge	88
5.4.	Spaltung von Allyl-phenyl-thioäther mit dreifach sublimiertem Magnesium	90
5.5.	Konkurrenzspaltung eines äquimolaren Gemisches von Allyl-phenyl-äther und Allyl-phenyl-thioäther	91
5.6.	Darstellung von 2-Methylallyl-phenyl-thioäther	92
5.7.	Spaltung von 2-Methylallyl-phenyl-thioäther	92
5.8.	Konkurrenzspaltung eines äquimolaren Gemisches von Allyl-phenyl-thioäther und 2-Methylallyl-phenyl- thioäther	93
6.	Untersuchungen mit Phenyl-propenyl-thioäther	94
6.1.	Darstellung von Phenyl-propenyl-thioäther	94
6.2.	Spaltung von Phenyl-propenyl-thioäther	95
7.	Untersuchungen über Phenyl-Thioäther mit substituierten Allylresten	97
7.1.	Darstellung von Crotyl-phenyl-thioäther	97
7.2.	Spaltung von Crotyl-phenyl-thioäther	99
7.3.	Darstellung von Methyl-vinyl-essigsäure	101
7.4.	Konkurrenzspaltung eines äquimolaren Gemisches von Crotyl-phenyl-thioäther u. Allyl-phenyl-thioäther	102
7.5.	Darstellung von [Cyclopenten-(2)-yl]-phenyl-thioäther	103
7.6.	Spaltung von [Cyclopenten-(2)-yl]-phenyl-thioäther ...	105
7.7.	Darstellung von 1.1.3.3-Tetramethylallyl-phenyl- thioäther	106
7.8.	Spaltung von 1.1.3.3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäther	109

8.	Untersuchungen mit Benzyl-phenyl-thioäther	111
8. 1.	Darstellung von Benzyl-phenyl-thioäther	111
8. 2.	Spaltung von Benzyl-phenyl-thioäther	112
8. 3.	Konkurrenzspaltung eines äquimolaren Gemisches von Allyl-phenyl-thioäther u. Benzyl-phenyl-thioäther ..	113
9.	Untersuchungen über Phenyl-Thioäther mit β -ständiger Carbonylgruppe	113
9. 1.	Darstellung von Carbäthoxymethyl-phenyl-thioäther	113
9. 2.	Spaltung von Carbäthoxymethyl-phenyl-thioäther	115
9. 3.	Darstellung von Thiophenylaceton	118
9. 4.	Spaltung von Thiophenylaceton	120

ooOoo

ZUSAMMENFASSUNG

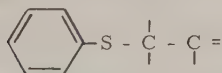
Allyl-phenyl-thioäther (Ib) läßt sich ähnlich wie der analoge Sauerstoffäther (Ia) durch Magnesium in absolutem Tetrahydrofuran (THF) spalten, wobei sich das Metall zwischen das Heteroatom und die Allylgruppe einschiebt:



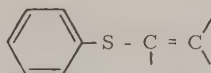
a) X = O ; b) X = S

Während Methylsubstitution in der Allylgruppe die Spaltbarkeit von (Ia) aufhebt, führt sie bei (Ib) zwar zu graduellen, aber nicht zu prinzipiellen Veränderungen. Andererseits ist zur Spaltbarkeit eines Thioäthers die Anwesenheit einer Phenylgruppe am Brückenatom Voraussetzung, während dies beim Sauerstoffäther nicht unbedingt erforderlich ist.

Es wird gezeigt, daß ein Thioäther unter den erwähnten Bedingungen ganz allgemein dann gespalten wird, wenn die Thiophenylgruppe mit einem Rest veräthert ist, der in β -Stellung zur Schwefelbrücke ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom besitzt [(II) bzw. (III)], wozu auch der Benzylrest zählt.

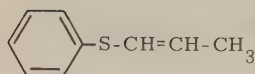


(II)

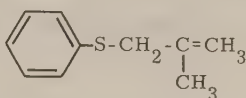


(III)

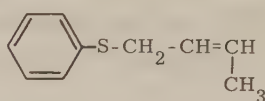
Die metallorganischen Lösungen der Thioäther sind mit den entsprechenden Grignardverbindungen nicht in allen Punkten vergleichbar und zeigen auch untereinander keine einheitliche Verhaltensweise.



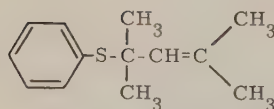
(IV)



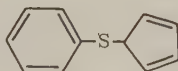
(V)



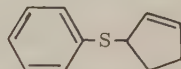
(VI)



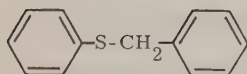
(VII)



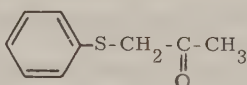
(VIII)



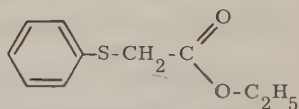
(IX)



(X)



(XI)

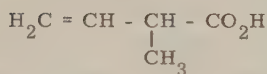


(XII)

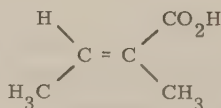
Während bei den Äthern (Ib), (V) und (VI) Wurtzkupplung bisher nicht nachgewiesen werden konnte, ist diese Reaktion bei (VII) dominierend.

Die Richtung der Spaltung wird durch Carboxylieren der magnesiumorganischen Lösung geklärt: nach dem Ansäuern isoliert man Thiophenol und die entsprechende Carbonsäure. Im speziellen Fall des Crotyl-phenyl-thioäthers (VI) erhält man jedoch nicht wie bei Crotylmagnesium-chlorid in

Diäthyläther die Methyl-vinyl-essigsäure (XIII), sondern die hieraus durch Allyl-Propenyl-Umlagerung entstandene Tiglinsäure (XIV).



(XIII)



(XIV)

Beim Phenyl-propenyl-thioäther (IV) sprechen gewisse Anzeichen dafür, daß die trans-Form erheblich schneller gespalten wird als die cis-Form.

Die Spaltung von (XII) hat eine lineare Kondensation der Magnesium-Einschubverbindung mit Ausgangsmaterial zur Folge, die rasch zu polymerem Material führt. Die analoge Carbonylreaktion bleibt beim Phenylthioacetone (XI) im wesentlichen auf der 1. Stufe stehen.

Der Cyclopentadienyl-phenyl-thioäther (VIII) reagiert mit Magnesium in THF nicht unter Spaltung, sondern unter Bildung seiner Dihydroverbindung (IX).

Zur Erklärung der selektiven Spaltbarkeit der aufgeführten Thioäther durch Magnesium in THF nimmt man an, daß das durch Beteiligung an der Kern-Mesomerie positivierte Schwefelatom mit dem α, β - bzw. β, γ - π -Elektronensystem in eine Akzeptor-Wechselwirkung tritt. Die partielle Aufnahme dieser π -Elektronen in das unterste 3d-Orbital des Schwefels delokalisiert die positive Ladung des Brückenatoms und bewirkt gleichzeitig eine Aktivierung der carbanionischen Abgangsgruppe in Richtung erhöhter Elektronenaufnahmefähigkeit:



Diese Modellvorstellung impliziert eo ipso, daß die Elektronenaufnahme des Thioäthers über den "aktivierten" Rest erfolgt.

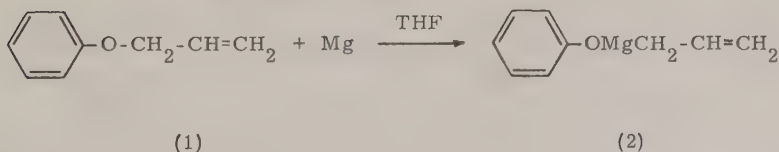
THEORETISCHER TEIL

1. Ausgangssituation und Problemstellung

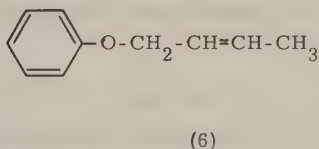
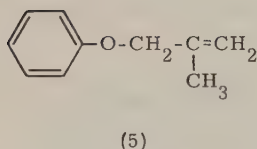
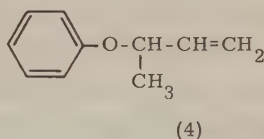
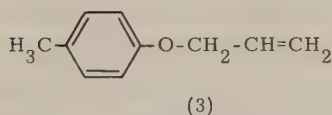
Seit über 100 Jahren ist eine Vielzahl von Reaktionen an Thioäthern bekannt geworden, die zu einer Sprengung der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung führen. Reaktionen und Methoden sind in zahllosen Einzeldarstellungen in der Literatur verstreut; erst 1951 sind von D. S. Tarbell und D. P. Harnish diese Beispiele von Thioäther-Spaltungen in einem umfassenden Übersichtsbericht zusammengestellt und beschrieben worden ¹⁾.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der reduktiven Spaltung bestimmter Thioäther durch metallisches Magnesium in Tetrahydrofuran. Dieses Thema war zwar aus engerer Sicht heraus bisher noch völlig unerforscht, in einem weiteren Rahmen jedoch nicht prinzipiell neu. Es ist bekannt, daß sich Thioäther sowohl in Substanz ²⁾, als auch in ätherischer Lösung ³⁾ durch Alkalimetalle spalten lassen, ebenso durch Natrium in flüssigem Ammoniak ⁴⁾ und in Alkohol ⁵⁾. Das eigentliche Problem und der Ausgangspunkt dieser Arbeit hatten jedoch ursprünglich mit Thioäthern nichts zu tun.

Im Jahre 1965 machte A. Maercker die Beobachtung, daß sich Allylphenyl-äther (1) durch Magnesium in Tetrahydrofuran glatt zu Allylmagnesium-phenolat (2) spalten läßt ⁶⁾.

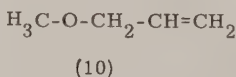
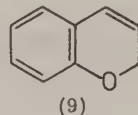
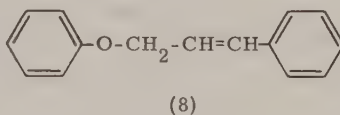
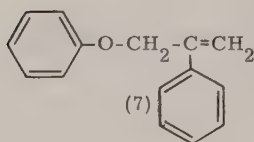


Die daran anknüpfenden Untersuchungen ergaben, daß Methylsubstitution im Phenylrest, wie beispielsweise beim Allyl-p-tolyl-äther (3), praktisch keine Änderung hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute bewirkt.



Umso größer aber ist der Einfluß des Methylsubstituenten im Allylrest. Hier hat die Einführung einer Methylgruppe zur Folge, daß die Reaktivität des Äthers gegenüber Magnesium gleich Null wird: 1-Methylallyl-, 2-Methylallyl- und 3-Methylallyl-phenyl-äther (4), (5) und (6) konnten überhaupt nicht mehr unter den genannten Bedingungen zur Reaktion gebracht werden.

Ohne besonderen Einfluß blieb dagegen die Einführung der Phenylgruppe in den Allylrest: 2-Phenylallyl-phenyl-äther (7), Cinnamyl-phenyl-äther (8) und schließlich 2H-Chromen (9) wurden rasch und mit hervorragenden Ausbeuten gespalten.

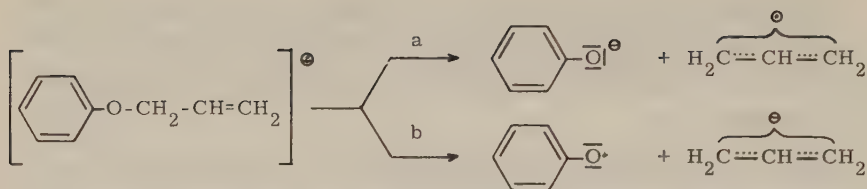


Die Phenylgruppe am Sauerstoffatom war offensichtlich zur Spaltung dieser Äther nicht prinzipiell nötig; es stellte sich nämlich heraus, daß auch der Allyl-methyl-äther (10) - wenn auch deutlich schlechter - gespalten wurde.

Eine so empfindliche Reaktionsabhängigkeit der Allyl-phenyl-äther vom Aussehen des Allylrestes ließ die Frage nach dem Mechanismus dieser neuen Art von Ätherspaltung besonders aktuell erscheinen.

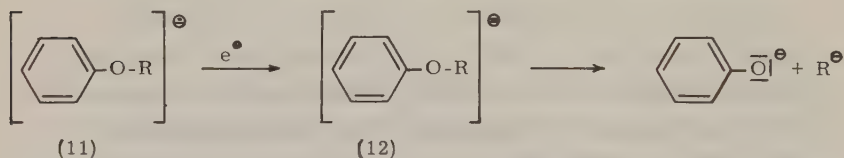
Die theoretische Behandlung des Mechanismus wirft dabei insbesondere zwei Probleme auf:

- 1) Auf welcher Seite des Allyl-phenyl-äthers erfolgt der Primärangriff des Magnesiums? Das Metall wird sein erstes Elektron sicherlich nicht wahllos auf irgendeine beliebige Stelle des Äthermoleküls abgeben, sondern auf einen ganz bestimmten, d. h. für eine Reduktion exponierten Teil. Der experimentelle Befund berechtigt im vorliegenden Fall zu der Annahme, daß die Elektronen auf die Allylgruppe abgegeben werden, denn obwohl die Reduktion der Phenylgruppe durch Alkalimetalle prinzipiell möglich ist (Birch-Reduktion) und im Falle der Spaltung des Allyl-phenyl-äthers diskutiert wird ⁷⁾, bliebe bei ihrer Annahme das Verhalten der Methallyl-äther (4), (5) und (6) und die Spaltbarkeit des Allyl-methyl-äthers (10) unerklärlich.
- 2) Das Magnesium wird im Primärangriff zunächst ein Elektron auf das Äthermolekül übertragen. Der weitere Weg des so entstandenen Radikalanions (11) ist wiederum offen: es ist möglich, daß es bereits als solches in ein Radikal und ein Anion zerfällt (Einklektronenschritt), wobei nochmals zwei Wege beschritten werden können,



indem ein Phenolatanion und ein Allylradikal (Weg a) oder ein Phenoxyradikal und ein Allylanion entstehen (Weg b). In beiden Fällen würde dann das Radikal durch Aufnahme eines weiteren Elektrons in das entsprechende Anion übergehen.

Es ist aber genauso gut denkbar, daß das Radikalanion (11) ein weiteres Elektron aufnimmt und erst aus der Form des Dianions (12) heraus in die beiden anionischen Bruchstücke zerfällt:

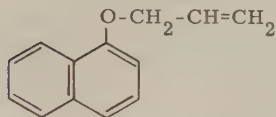


R = Allyl

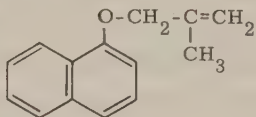
Der Zerfall des Dianions könnte sowohl synchron mit der zweiten Elektronenaufnahme erfolgen, wobei man (12) eher als einen Übergangszustand postulieren müßte, oder aber aus einem echten Dianion heraus, wobei (12) dann den Charakter einer - wenn auch sehr kurzlebigen - Zwischenstufe hätte. Diese Unterscheidung wäre aber nur von untergeordneter Bedeutung und würde nichts am Wesen eines Zweielektronenschrittes ändern.

Um nun weitere Informationen zu dieser neuen Art von Ätherspaltung zu bekommen, wurden in einer vorangegangenen Arbeit ⁸⁾ Variationen von Allyl-aryl-äthern auf ihre Spaltbarkeit untersucht und zwar im Hinblick

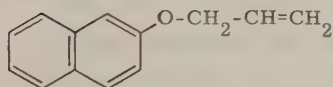
auf den Einfluß der Basizität des Brückenatoms. Dies ließ sich erreichen durch den Ersatz der Phenylgruppe durch die Naphthylgruppe bzw. den Austausch des Brückensauerstoffs gegen Schwefel,



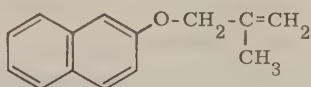
(13)



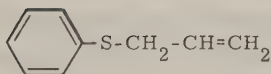
(14)



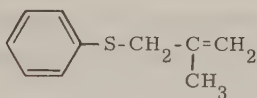
(15)



(16)



(17)



(18)

1

wobei man zu den Äthern (13) - (18) gelangt.

Die Allyläther des α - und β -Naphthols (13) und (15) wurden rasch und fast quantitativ in der erwarteten Weise gespalten. Überraschend war jedoch, daß diesmal auch die beiden Methallyläther (14) und (16) - wenn gleich sehr viel langsamer und mit deutlich unterschiedlicher Geschwindigkeit [(16) > (14)] bei geringeren Ausbeuten - gespalten wurden.

Falls die unterschiedliche Basizität des Brückensauerstoffs einen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Spaltung hatte, so ließ sich dieser bisher nur

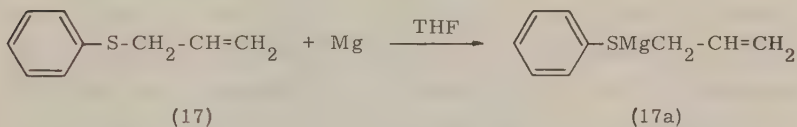
bei den Methallyläthern des α - und β -Naphthols feststellen. Deutlicher sollte sich dieser Einfluß beim Übergang zu den Thioäthern bemerkbar machen, da durch den relativ zum Sauerstoff größeren Atomradius des Schwefels dessen Basizität bekanntlich herabgesetzt ist. Das Experiment ergab zur großen Überraschung, daß nicht nur der Allyl-phenyl-thioäther (17) außerordentlich rasch - wahrscheinlich schneller als sein Sauerstoff-Analoges - und mit hoher Ausbeute gespalten wurde, sondern ebenso vortrefflich auch der 2-Methylallyl-phenyl-thioäther (18).

Diese Resultate waren interessant, für eine Klärung des Mechanismus jedoch nicht ausreichend. Wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen und Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war vielmehr der Befund, daß die beiden Thioäther (17) und (18) sich in ihrer Reaktionsbereitschaft so auffallend von ihren Sauerstoff-Analoga unterschieden. Die Untersuchungen über den Mechanismus auf dem Wege über die Thioäther fortzusetzen, schien vor allem auch deswegen sinnvoll und aussichtsreich, weil man nach Lage der Dinge vermuten durfte, daß die Thioäther ganz allgemein in größerem Umfang einer Reduktion und Spaltung durch Magnesium zugänglich sein würden als die Sauerstoffäther, deren Spaltbarkeit unter den genannten Bedingungen offenbar nur auf wenige spezielle Allyläther beschränkt ist.

2. Ergebnisse der Spaltungsreaktionen

2.1. Allyl-phenyl-thioäther und 2-Methylallyl-phenyl-thioäther

Wie in einer früheren Arbeit bereits berichtet ⁸⁾, läßt sich Allyl-phenyl-thioäther (17) durch metallisches Magnesium in absolutem THF rasch und mit hohen Ausbeuten spalten nach



Das im Gegensatz zum ¹H-NMR - Spektrum des Thioäthers (17) (vgl. Abb. 1) sehr einfache ¹H-NMR - Spektrum der Magnesium-Einschubverbindung (17a) weist dieselben AX₄-Signale des Allylrestes auf, wie sie vom Allylmagnesium-bromid in Diäthyläther her bereits bekannt sind ⁹⁾ (vgl. Abb. 2).

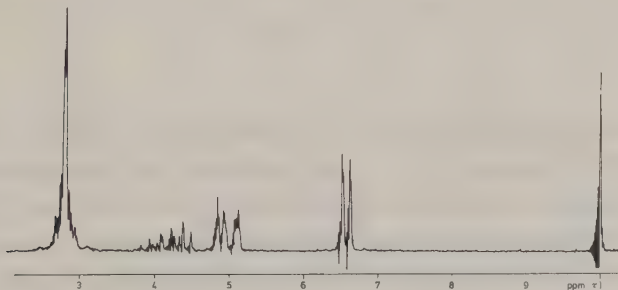


Abb. 1 ¹H-NMR-Spektrum des Allyl-phenyl-thioäthers (17) (CCl₄ ; innerer Standard TMS)

Demnach muß auch bei (17a) das Vorliegen eines außerordentlich schnellen Gleichgewichtes angenommen werden.

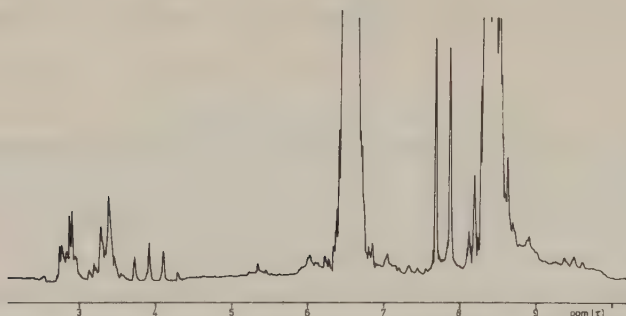
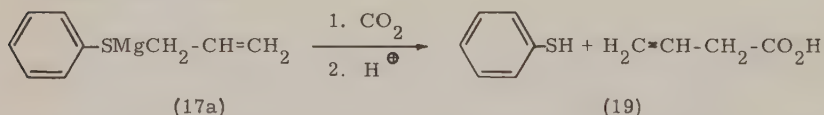


Abb. 2 ^1H -NMR-Spektrum des Allylmagnesiumthiophenolats (17a) in THF.

Die Carboxylierung und anschließende saure Hydrolyse von (17a) liefert Thiophenol und 3-Butensäure (19).



Zur Durchführung dieser Spaltungen erhitzte man stets 20 mMol des Thioäthers in 25 ml absolutem THF mit der doppelten theoretischen Menge Magnesium (Späne) unter Stickstoff zum Rückfluß. Das Reaktionsgemisch färbte sich nach Zugabe eines Aktivierungsmittels - gewöhnlich 0,1 ml Äthylenbromid * - alsbald dunkel und war 15 Minuten später bereits

* Auch eine Spur Jod initiiert die Spaltung, ohne den Verlauf der Reaktion in irgendeiner anderen Weise zu beeinflussen.

kaffeeschwarz. Der Gilman-Test ¹⁰⁾ war stets schon nach 10 Minuten positiv.

Nach zwei Stunden Rückfluß war das Ausgangsmaterial stets zu rund 75 % gespalten; längeres Kochen ergab jedoch keine wesentlich höheren Ausbeuten mehr. So erhielt man nach fünf Stunden Rückfluß eine Spaltung von 80 %, die auch nach 24 Stunden Rückfluß nicht mehr überschritten wurde.

Die nach dem Aufarbeiten der Reaktionsprodukte isolierten Neutralsubstanzen enthielten nach kurzen Reaktionszeiten im wesentlichen nur unverbrauchtes Ausgangsmaterial. Dehnte man die Rückflußdauer jedoch auf mehr als zwei Stunden aus, so traten im Neutralprodukt in zunehmendem Maße Verunreinigungen auf, welche möglicherweise auf Zersetzungs-, Umlagerungs- und vielleicht auch Polymerisationsreaktionen zurückzuführen sind. Da die Gesamtausbeute an Neutralsubstanzen praktisch konstant blieb, müssen diese Produkte im wesentlichen auf Kosten des unver-

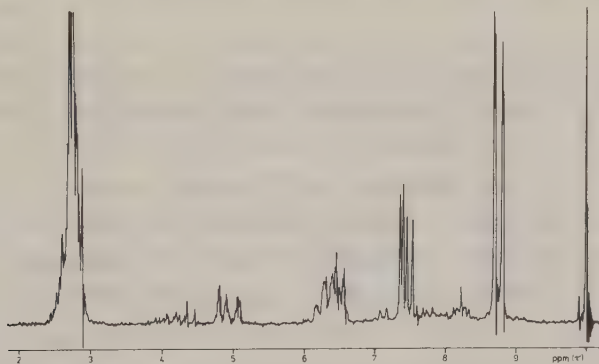


Abb. 3 Neutralsubstanzen aus einer Spaltung von Allylphenyl-thioäther (17a) mit Magnesium nach 24 Stdn. Rückfluß (CDCl_3 ; innerer Standard TMS).

brauchten Ausgangsmaterials entstanden sein. Von besonderem Interesse ist hierbei eine Verbindung, die nach 24 Stunden Rückfluß offenbar über

die Hälfte der Neutralsubstanzen ausmacht und sich im ^1H -NMR-Spektrum durch ein fein aufgespaltenes Dublett bei $\tau = 8,75$ ppm (vgl. Abb. 3) zu erkennen gibt.

Die spektroskopischen Methoden konnten bisher keinen Aufschluß über die Natur dieser Verbindung geben.

Erstaunlich ist in diesem Zusammenhang, daß niemals Biallyl nachgewiesen werden konnte, obwohl man bei dieser Grignard-analogen Reaktion das Entstehen eines solchen Wurtz-Kupplungs-Produktes eigentlich hätte erwarten müssen. Auch bei den Sauerstoff-Äthern war das Ausbleiben der Wurtz-Kupplung bereits aufgefallen. Dagegen ergibt das Allylchlorid schon in Diäthyläther mit außerordentlicher Leichtigkeit Biallyl, wovon man bei dessen präparativer Darstellung Gebrauch macht ¹¹⁾; auch bei der Spaltung von Diallyläther mit Natrium und anderen Metallen entsteht Biallyl ¹²⁾. Darüber hinaus ist aber auch von der gekreuzten Reaktion von Allyl-phenyl-thioäther mit Alkyl- und Aryl-Grignard-Verbindungen zu den entsprechenden Wurtz-Kupplungsprodukten berichtet worden ¹³⁾.

Weitere denkbare Möglichkeiten von Umlagerungen am Ausgangsmaterial wurden überprüft; Claisen-Umlagerung des Thioäthers war ohnehin kaum wahrscheinlich ¹⁴⁾. Wittig - Umlagerung, wie sie bei der Umsetzung von Allyl-phenyl-äther mit Lithium in THF festgestellt wurde ¹⁵⁾, konnte ebensowenig beobachtet werden wie Allyl-Propenyl-Umlagerung ¹⁶⁾. Eine Spaltung des THF durch die magnesium-organische Verbindung trat nach 24 Stunden ebenfalls noch nicht ein, obwohl eine solche beim Sauerstoff-Äther nach drei Wochen Rückfluß festgestellt wurde *.

Wäre die Elektronenübertragung vom Magnesium auf den Thioäther lediglich ein schnelles, vorgelagertes Gleichgewicht und der Zerfall des Radikalanions (11) bzw. Dianions (12) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so müßte die Spaltung (17) $\longrightarrow$ (17a) (s. S. 7) bezüglich

* Unveröffentlichte Versuche von H. Troesch.

ihrer Geschwindigkeit von der Menge bzw. Oberfläche des eingesetzten Magnesiums unabhängig sein. Wie man aber durch Rückfluß von (17) über wechselnde Mengen Magnesium bzw. gleiche Mengen Magnesium mit verschiedener Oberflächengröße leicht zeigen konnte, ist dies nicht der Fall. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Die Spaltung von Allyl-phenyl-thioäther (17) in Abhängigkeit von der Menge des Magnesiums (Rückflußdauer: 60 min). Die Konzentration des Thioäthers betrug stets 20 mMol in 25 ml THF.

Magnesium (Späne) in mg-Atom	10	20	40	60	80	100
Grad der Spaltung in %	24,3	43,5	64,7	75,0	76	77

Besonders auffallend war dieser Unterschied, als man die Spaltung einmal mit 10 mg-Atom Magnesium-Spänen, ein anderes Mal mit 10 mg-Atom desselben Magnesiums, diesmal jedoch fein gekörnt, durchführte. Beim erstenmal erhielt man nach einstündiger Reaktion eine Spaltung von 24 %, beim zweitenmal von 35,4 %; demnach waren bei Verwendung von Magnesiumgrieß 50 % mehr gespalten worden. Bei Einsatz von 100 mg-Atom Magnesiumgrieß wurden - wie bei der gleichen Menge Späne - ebenfalls 77 % Spaltung erzielt. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß bei diesem Wert etwa die Grenze der Spaltbarkeit von (17) erreicht ist.

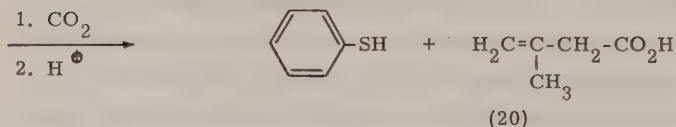
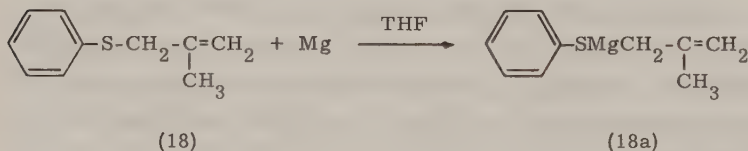
Sämtliche Spaltungen waren mit Magnesiumspänen nach Grignard (99,5 %) der Fa. E. Merck, Darmstadt, durchgeführt worden. Es ist bemerkenswert, daß die Spaltungsgeschwindigkeit bei Verwendung von reinerem Metall erhöht wurde. So erhielt man mit dreifach sublimiertem Magnesium der Dow Chemicals Corp., Midland/Mich. (USA),

(40 mg-Atom Mg, 1 Std. Rückfluß) eine Spaltung von 77,8 % (vgl. Tab. 1) * .

Man erkennt, daß der Primärschritt der Reaktion, die Elektronenaufnahme an der Oberfläche des Metalls, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein muß. Damit war dem eigentlichen Spaltungsvorgang zwangsläufig die Rolle einer schnellen Folgereaktion beschieden. Bei der weiteren Behandlung des Themas mußte das Hauptaugenmerk der Bildungstendenz des Radikalanions (oder auch Dianions) der Thioäther im allgemeinen gelten und allen Faktoren, die diese beeinflussen.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit von (17) relativ zum Sauerstoff-Äther zu erfahren, wurde in einer Konkurrenzspaltung ein äquimolares Gemisch beider Äther in THF mit 50 % Unterschuß Magnesium behandelt. Nach dem Verschwinden des Metalls ermittelte man aus dem Verhältnis der unverbrauchten Äther in den Neutralsubstanzen, daß der Thioäther (17) etwa doppelt so schnell gespalten wurde wie der Allyl-phenyl-äther (1). Dieser Wert wurde gleich eins gesetzt und in der Folge als Bezugswert für die übrigen spaltbaren Thioäther gewählt.

Der 2-Methylallyl-phenyl-thioäther (18) erwies sich in seiner Reaktionsweise vollkommen analog. Nach zwei Stunden Rückfluß erhielt man in rund 75 %-iger Ausbeute das 2-Methylallyl-magnesium-thiophenolat (18a),



* Bei der Bildung von Grignard-Verbindungen und deren Reaktionen wurde ähnliches beobachtet ¹⁷⁻¹⁹⁾.

welches nach dem Carboxylieren und Ansäuern Thiophenol und 3-Methyl-3-butensäure (20) ergab.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Ausgangsmaterials (18) (s. Abb. 4) und seiner Magnesium-Einschubverbindung (18a) (s. Abb. 5) zeigt wiederum die Besonderheiten des 2-Methylallyl-anions:

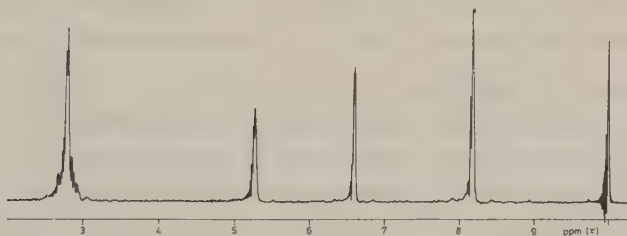


Abb. 4 ^1H -NMR-Spektrum des 2-Methylallyl-phenylthioäthers (18) (CCl_4 ; innerer Standard TMS)

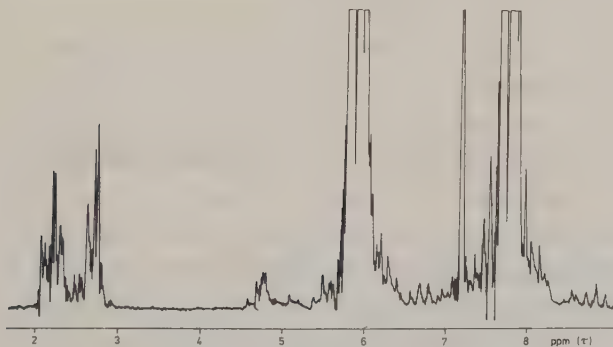


Abb. 5 ^1H -NMR-Spektrum des 2-Methylallylmagnesium-thiophenolats (18a) in THF

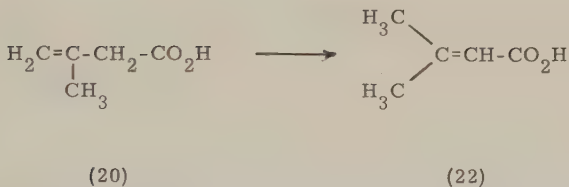
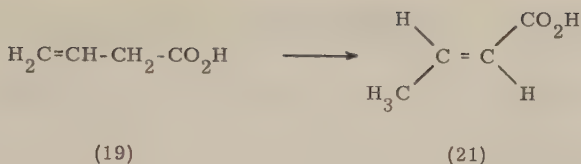
Die α -Methylenprotonen des Thioäthers (18) (breites Singulett bei $\tau = 6,60$ ppm) und seine Vinylprotonen (fein aufgespaltenes, breites Singulett bei $\tau = 5,27$ ppm) erscheinen im Methylallylrest von (18a) gleichwertig und geben ein Singulett bei $\tau = 7,2$ ppm. Die Signale der Methylgruppe liegen dort unter dem rechten THF - Peak.

Die Ausbeuten der Spaltung ließen sich bei 24 Stunden Rückfluß auf 87 % verbessern; allerdings traten auch hier wieder Neben- bzw. Folgereaktionen auf, denn die Neutralsubstanzen enthielten stets neben überwiegend Ausgangsverbindung neues, bisher nicht identifiziertes Material.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von (18) relativ zu der des Allyl-phenylthioäthers (17) wurde wieder in einer Konkurrenzreaktion bestimmt. Die ^1H -NMR-spektroskopische Auswertung der Neutralsubstanzen ergab, daß (18) recht genau dreimal langsamer gespalten wurde als (17). Der Grund der Verlangsamung muß sicherlich in der Anwesenheit der Methylgruppe gesucht werden. Dabei ist vor allem an den +J - Effekt auf die Allylgruppe zu denken, der einer Elektronenaufnahme vom Magnesium zweifellos entgegenwirkt; aber auch sterische Gründe dürfen nicht außer Betracht gelassen werden, zumal der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine Oberflächenreaktion ist.

2.2. Die Allyl-Propenyl-Umlagerung bei den Thioätherspaltungen

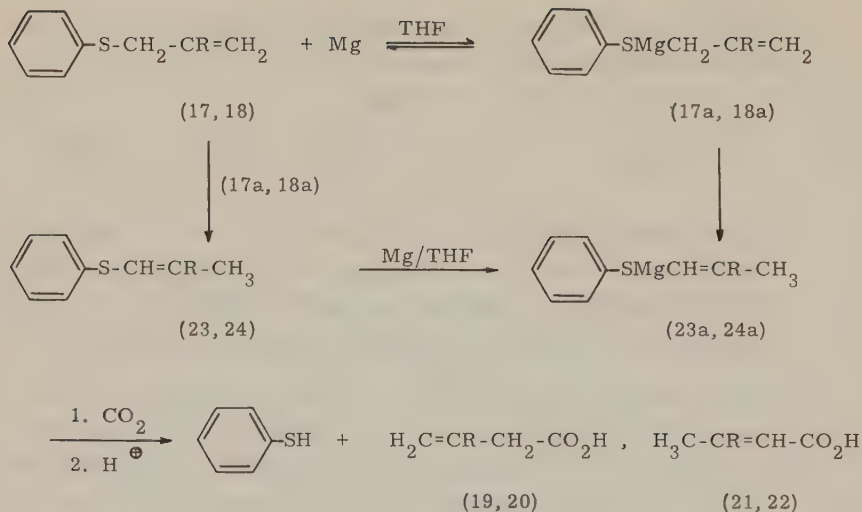
Bei den Untersuchungen über die Spaltbarkeit von (17) und (18) fand man als Carboxylierungsprodukte nicht nur wie erwartet 3-Butensäure (19) und 3-Methyl-3-butensäure (20), sondern hin und wieder auch deren Isomere, trans-Crotonsäure (21) und 2,2-Dimethylacrylsäure (22):



Zu Beginn der Spaltungsversuche erhielt man regelmäßig ein Gemisch der entsprechenden Carbonsäuren, wobei man darüber hinaus sogar noch mit zunehmender Rückflußdauer eine (scheinbare) Zunahme der umgelagerten Formen auf Kosten der normalen feststellte.

Dieser Befund war insofern höchst interessant, als er zunächst eine Allyl-Propenyl-Umlagerung am Carbanion vermuten ließ, was aber recht erstaunlich schien, da das Allylanion auf Grund seiner Mesomeriestabilisierung einen niedrigeren Energieinhalt besitzt als das methylsubstituierte Vinylanion.

Es wäre aber auch denkbar gewesen, daß die Magnesium-Einschubreaktionen (17) $\longrightarrow$ (17a) bzw. (18) $\longrightarrow$ (18a) reversibel sind; auf diese Weise laufend zurückerhaltenes Ausgangsmaterial könnte möglicherweise selbst eine basenkatalysierte Allyl-Propenyl-Umlagerung erfahren zu Propenyl-phenyl-thioäthern (23, 24)¹⁶⁾, welche eventuell auch durch Magnesium gespalten würden:



(17), (19), (21), (23) : R = H

(18), (20), (22), (24) : R = CH₃

Es mußte daher untersucht werden, ob

- das Entstehen der magnesiumorganischen Verbindungen (17a) und (18a) reversibel ist,
- besagte Thioäther in Gegenwart ihrer Magnesium-Einschubverbindungen eine Allyl-Propenyl-Umlagerung erleiden und
- die so entstandenen Propenyl-thioäther (23) und (24) durch Magnesium überhaupt gespalten werden.

Die Wiederaufnahme der Spaltungsversuche brachte jedoch eine große Überraschung. Man stellte nämlich fest, daß die Carboxylierungsprodukte gar keine umgelagerten Säuren mehr enthielten. Die anfangs regelmäßig aufgetretene Allyl-Propenyl-Umlagerung war nicht reproduzierbar.

Auf der Suche nach den möglichen Ursachen ihres Auftretens bzw. ihres Ausbleibens fand man in zahllosen Versuchen, daß bei Verwendung reiner Reagenzien und bei zügigem Aufarbeiten die Umlagerung praktisch stets ausblieb. Wann immer sie jedoch unter besonderen Reaktionsbedingungen nochmals auftrat, z. B. bei sehr langer Rückflußdauer, bei Verwendung größerer Magnesiummengen oder bei Schwermetallzusätzen, war sie auch in diesen Fällen nicht reproduzierbar.

Unabhängig davon konnte jedoch sichergestellt werden, daß das Entstehen der magnesiumorganischen Verbindungen (17a) und (18a) nicht reversibel ist, und daß eine Isomerisierung des Ausgangsmaterials (17) bzw. (18) zu (23) bzw. (24) während der Spaltungsreaktionen nicht eintritt. Hierzu wurden wie üblich 20 mMol von (18) in 25 ml THF zwei Stunden lang über Magnesiumspänen gekocht. Dann wurde die entstandene magnesiumorganische Lösung vom unverbrauchten Metall abgesaugt, mit 10 mMol von (17) versetzt und weitere 4 1/2 Stunden am Rückfluß gekocht.

Falls nun (18a) rückläufig in den Thioäther (18) und metallisches Magnesium zerfiele, so müßte durch dieses auf jeden Fall auch der zuge setzte Thioäther (17) gespalten werden. Carboxylierung und saure Hydrolyse sollten dann neben der 3-Methyl-3-butensäure (20) auch 3-Butensäure (19) liefern und zwar wegen der besseren Spaltbarkeit von (17) theoretisch im Verhältnis 1 : 1. Falls außerdem durch die basenkatalytische Wirkung von (17a) bzw. (18a) eine Umlagerung der Allyl-Äther (17) und (18) zu den Propenyl-Äthern (23) bzw. (24) stattfand, so mußten als Carboxylierungsprodukte auch noch 2,2-Dimethylacrylsäure (22) und trans-Crotonsäure (21) auftreten. Falls schließlich Isomerisierung eintrat, ohne daß die Magnesium-Einschubreaktion (17, 18) $\longrightarrow$ (17a, 18a) reversibel war, oder ohne daß die Isomerisierungsprodukte (23) und (24) selbst spaltbar waren, so mußten diese in den Neutralsubstanzen nachweisbar sein.

Der Versuch zeigte jedoch, daß keine dieser Reaktionen stattfand. Der Bicarbonat-Auszug bestand ausschließlich aus 3-Methyl-3-butensäure

(20). Im übrigen wurde nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Die Anwesenheit von (23) oder (24) konnte mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Es ist dabei erwähnenswert, daß auch in diesem Fall keinerlei Kupplungsprodukte nachgewiesen werden konnten.

2.3. Phenyl-propenyl-thioäther

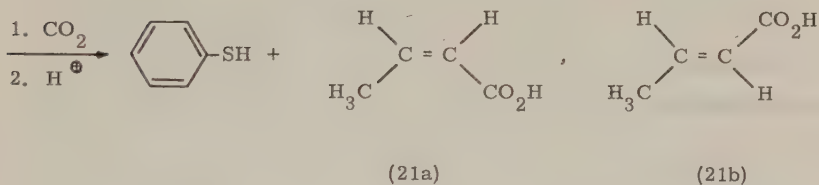
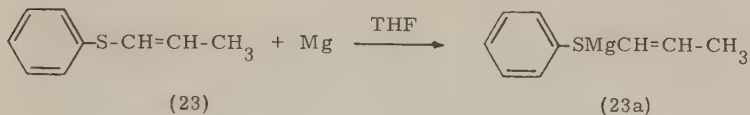
Obwohl also keine Allyl-propenyl-Umlagerung am Ausgangsmaterial während des Kochens seiner THF-Lösung über Magnesium eintrat, blieb es dennoch interessant zu erfahren, ob und wie der Phenyl-propenyl-thioäther (23) durch Magnesium gespalten wurde.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Allyläthern besitzt (23) nicht die Möglichkeit, bei der Spaltung ein mesomeriestabilisiertes Carbanion zu bilden. Die relative Stabilität des Vinylanions beruht lediglich auf dem sp^2 -Charakter seiner Kohlenstoffatome, deren dadurch erhöhte Elektronegativität sich zwangsläufig in einer Kontraktion ihrer Elektronenwolken äußert. Die negative Ladung eines Vinylanions bleibt aber auf das sie tragende C-Atom lokalisiert.

Daneben gewann auch die Frage nach der allylischen Doppelbindung immer mehr an Bedeutung. Durfte die Doppelbindung überhaupt aus ihrer allylischen Position in die dem Heteroatom nähere bzw. fernere Stellung verlagert werden und inwiefern wurde die Reaktivität des Thioäthers davon beeinflusst?

Die Untersuchungen wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Der positive Ausfall des Gilman-Testes war in diesem Fall bedeutungslos, da (23), bedingt durch seine Herstellung aus (17), noch einige Prozent von diesem leicht spaltbaren Thioäther enthielt. Die Carboxylierung und anschließende saure Hydrolyse lieferte - je nach Rückflußdauer - in Aus-

beuten bis zu 56 % ein Gemisch der beiden cis-trans-isomeren Crotonsäuren (21a) und (21b) neben Thiophenol.



Das ^1H -NMR-Spektrum des Propenylmagnesium-thiophenolats (23a) - aufgenommen in THF nach rund 50 % Spaltung - zeigte außer einem wenig aufschlußreichen Multipllett im Vinylbereich keine charakteristischen Signale des Propenylanions (s. Abb. 6).

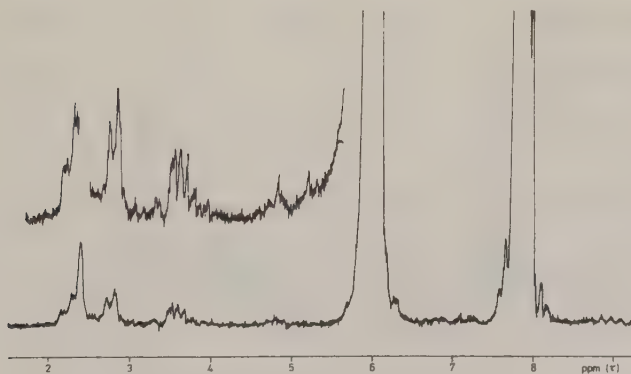


Abb. 6 ^1H -NMR-Spektrum von Propenylmagnesium-thiophenolat (23a) in THF

Ein Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum des Allylmagnesium-thiophenolats (17a) (s. Abb. 1) zeigt jedoch, daß dort keinerlei Propenylmagnesium-thiophenolat (23a) vorliegen kann, obwohl man nach der Carboxylierung damals 60 % der Gesamtsäuren als trans-Crotonsäure (21b) isolierte. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen über die Reversibilität der Spaltungen und Isomerisierung des Ausgangsmaterials führt dieser Befund zu dem zwingenden Schluß, daß während der Umsetzung weder am Carbanion, noch am Ausgangsmaterial eine Allyl-Propenyl-Umlagerung stattgefunden haben kann, sondern daß diese offensichtlich während des Aufarbeitens der metallorganischen Lösungen eingetreten sein muß.

Tabelle 2

Ergebnisse der Spaltungen von Propenyl-phenyl-thioäther (23) mit Magnesium in THF bei verschiedenen Reaktionszeiten ^{a)}.

Reaktionszeit (h)	6,7	12	43	185
Ausgangsmaterial (%)	64,8	47,3	44,6	33,8
Thiophenol (%)	28	48	50	58,2
Crotonsäuren (%)	26,5	45,1	56,5	42,6 ^{c)}
davon cis-Anteil (%)	5	-	18,8	23,2
Grad der Spaltung (%)	35	53	66 ^{b)}	66

a) Der Anteil an Allyl-phenyl-thioäther bzw. dessen Spaltprodukten ist - unter Annahme quantitativer Spaltung - jeweils berücksichtigt; b) durch Rückwaage des Magnesiums ermittelt; c) Verluste beim Aufarbeiten.

Diese Feststellung wird durch zwei weitere Fakten untermauert. Der tatsächliche Grad der Spaltung von (23) dürfte höher als 56 % gewesen sein, nämlich rund 66 %, wie die Rückwaage von unverbrauchtem Magnesium bzw. Ausgangsmaterial erkennen läßt. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse dieser Spaltungen zusammengestellt. Die Spaltbarkeit von (23) ist, verglichen mit derjenigen von (17), hinsichtlich der Ausbeute als gut, hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit als langsam zu bezeichnen. Bemerkenswert ist die Zunahme an cis-Crotonsäure (21a) bei längerer Rückflußdauer auf fast ein Viertel der Gesamtsäure. Der Grund für die Zunahme der cis-Crotonsäure mit der Rückflußdauer ist noch nicht eindeutig erklärbar. Tarbell und McCall haben gefunden, daß (23) in einem cis-trans-Gemisch vorliegt, wobei die trans-Form ca. 50-60 % ausmacht ¹⁶⁾. Dies konnte im vorliegenden Fall gaschromatographisch bestätigt werden. Auch das ¹H-NMR-Spektrum von (23)

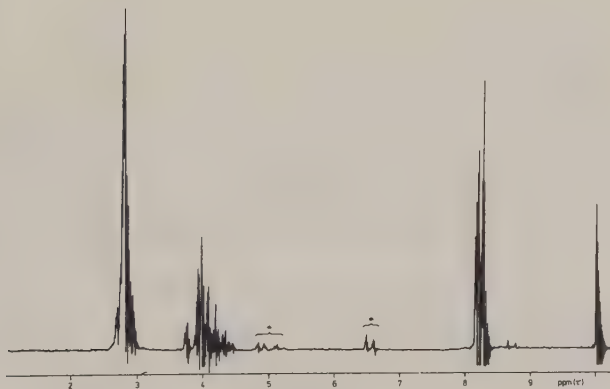
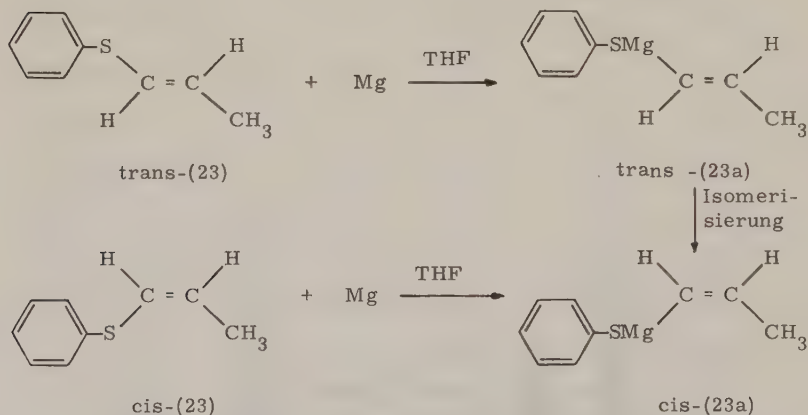


Abb. 7 ¹H-NMR-Spektrum von Phenyl-propenyl-thioäther (23) (CDCl₃; innerer Standard TMS). Die mit (*) bezeichneten Signale rühren von Allyl-phenyl-thioäther (17) her.

läßt das Vorliegen eines cis-trans-Gemisches erkennen; sowohl der Methyl- als auch der Vinyl- und Phenylbereich bestehen aus den Signalen zweier einander überlagernder Gruppen (s. Abb. 7).

Die während der gesamten Rückflußdauer zu beobachtende langsame Zunahme an cis-Propenylmagnesium-thiophenolat kann eigentlich nur auf zwei mögliche Ursachen zurückzuführen sein. Entweder wird die cis-Form von (23) sehr viel langsamer gespalten als die trans-Form und kann erst dann in deutliche Konkurrenz zur trans-Form treten, nachdem diese zum größten Teil wegreakiert hat, oder es reagiert überhaupt nur die trans-Form unter den genannten Bedingungen und die cis-Form bleibt unangegriffen zurück. Dann müßte man jedoch folgern, daß das cis-Propenylmagnesium-thiophenolat [cis-(23a)] durch langsame Isomerisierung der trans-konfigurierten magnesiumorganischen Verbindung entsteht.



Darüber hinaus ist es natürlich auch noch denkbar, daß sich beide Möglichkeiten überlagern.

Die Stereochemie des Vinylanions ist in den letzten Jahrzehnten in grö-

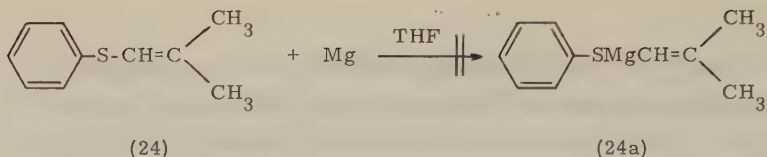
ßerem Umfang untersucht worden; dabei stellten verschiedene Autoren übereinstimmend fest, daß Vinyl-alkalimetall-Verbindungen ihre Konfiguration noch bei Raumtemperatur bestens bewahren²⁰⁻²⁴⁾. Während jedoch die di- und tri-Phenyl-substituierten Vinyl-Lithium-Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Basizität des Lösungsmittels ihre sterische Stabilität verlieren^{23, 25, 26, 27)}, behalten cis- und trans-Propenyl-Lithium auch in siedendem Äther noch ihre Konfiguration bei^{20, 27)}.

Wenngleich andererseits berichtet wird, daß im Falle des 2-Bromstyrols nur die trans-Form mit Magnesium in Diäthyläther reagiert²⁸⁾, so kann man dies nicht ohne weiteres auf die vorliegenden Verhältnisse übertragen, da dort die cis-Form in THF durchaus reagierte.

Man darf daher sicherlich annehmen, daß das Entstehen des cis-konfigurierten Propenylmagnesium-thiophenolates [cis-(23a)] auf sehr langsame Spaltung der cis-Form von (23) zurückzuführen ist und nicht auf Isomerisierung der trans-Form von (23a), zumal diese thermodynamisch erheblich stabiler sein dürfte als die cis-Form von (23a).

Die Spaltungen von (17) hatten bei 80 % Gesamtausbeute an Säuren einen Anteil von bis zu fast 90 % trans-Crotonsäure geliefert. Das Auftreten von cis-Crotonsäure wurde dabei niemals beobachtet. Da (23) viel langsamer gespalten wird und dabei noch beträchtliche Mengen an cis-Crotonsäure entstehen, kann die bei der Spaltung von (17) gewonnene trans-Crotonsäure nicht auf Isomerisierung von (17) während des Kochens am Rückfluß zurückzuführen sein (s.S. 16).

Auch der 2,2-Dimethylvinyl-phenyl-thioäther (24) wurde auf Spaltbarkeit überprüft; es gelang jedoch nicht, diesen doppelt methylysubstituierten Vinyl-Thioäther mit Magnesium zur Reaktion zu bringen.



Auch nach 67 Stunden Rückfluß wurde das Ausgangsmaterial praktisch quantitativ zurückgewonnen. Etwa entstandenes 2,2-Dimethylvinylmagnesium-thiophenolat (24a) konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Immerhin ist die Nichtspaltbarkeit von (24) ein zusätzlicher Beweis dafür, daß die nach der Spaltung von 2-Methylallyl-phenyl-thioäther (18) früher isolierte 2,2-Dimethylacrylsäure (22) nicht als ein Folgeprodukt der Reaktion (24) $\longrightarrow$ (24a) angesehen werden darf (vgl. S. 16).

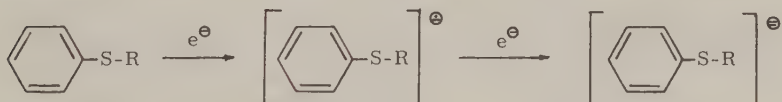
Das Verhalten von (24) läßt die Vermutung zu, daß die Anwesenheit von Methyl-Gruppen an der Doppelbindung wegen ihres +I-Effektes die Spaltbarkeit der Vinyl-Thioäther ungünstig beeinflusst. Andererseits fällt auf, daß (24) die Konfiguration der cis-Form von (23) in sich trägt, ein Thioäther, der nicht oder nur außerordentlich schlecht spaltbar war. Der Einfluß der Methyl-Gruppen kann demnach bei den Vinyl-Thioäthern induktiver oder sterischer Natur sein; möglicherweise überlagern sich auch beide Effekte.

Der unsubstituierte Phenyl-vinyl-thioäther wurde nicht mehr hergestellt und untersucht; falls jedoch seine Reaktivität gegenüber Magnesium in THF so sehr von der Anwesenheit von Methyl-Gruppen bestimmt wird, sollte man eine gute Spaltbarkeit erwarten. Es wäre dann auch denkbar, die Spaltung auf den analogen Sauerstoff-Äther zu übertragen.

2.4. Phenyl-alkyl-thioäther, deren Alkylreste nicht zur Bildung mesomeriestabilisierter Carbanionen befähigt sind.

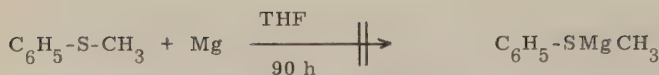
Die Spaltbarkeit des Phenyl-propenyl-thioäthers (23) war im Grunde genommen nicht sonderlich überraschend. Ging man nämlich von der Überlegung aus, daß ein jeder Thioäther der Form $R-S-R'$ von Magnesium angegriffen werden mußte, sofern nur der Rest R' in der Lage war, ein genügend stabiles Carbanion zu bilden, dann war diese Spaltung sogar zu erwarten gewesen, wenngleich das Propenyl-Anion mit Sicherheit energiereicher als das mesomeriestabilisierte Allyl-Anion ist.

Für die Geschwindigkeit dieser Ätherspaltungen ist aber primär nicht die Stabilität des bei der Spaltung entstehenden Carbanions maßgebend, sondern, wie der Einfluß der Metalloberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte, die Bildungstendenz des beim Primärschritt gebildeten Radikalanions bzw. der darauf folgende Schritt der Dianionbildung

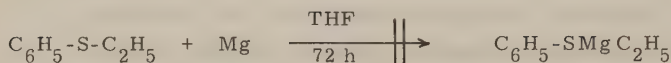


Verglich man unter diesem Gesichtspunkt die Reaktionsfreudigkeit der Ätherpaare (17)/(18) und (23)/(24), so stellte sich die Frage, ob nicht bei den Thioäthern ein neuer, von dem der Sauerstoff-Äther-Spaltung abweichender Mechanismus angenommen werden mußte. Hierzu war es nötig, nach Faktoren zu suchen, welche die Bildungstendenz der Carbanionen aus den Thioäthern der genannten Form heraus bestimmten.

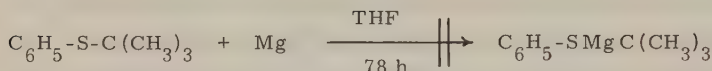
Unter diesem Gesichtspunkt wurde zunächst eine Reihe von Alkyl-phenyl-thioäthern untersucht, deren Alkylreste als Carbanionen keine Möglichkeit zur Mesomeriestabilisierung besitzen. Es gelang jedoch nicht, die nachstehend aufgeführten Thioäther mit Magnesium zur Reaktion zu bringen.



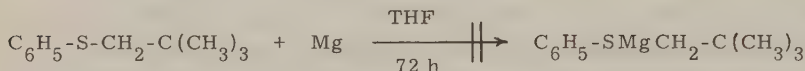
Thioanisol



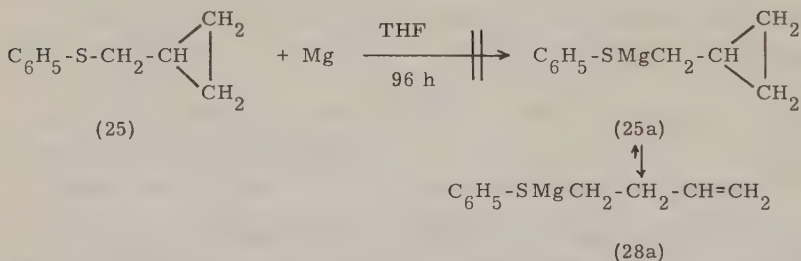
Thiophenetol



tert. -Butyl-phenyl-thioäther



Neopentyl-phenyl-thioäther

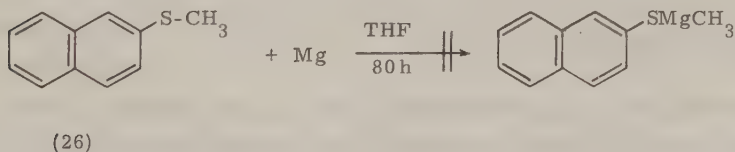


Das Verhalten des Cyclopropylcarbinyl-phenyl-thioäthers (25) war mit besonderem Interesse verfolgt worden. Infolge der enormen Winkelkompression im Cyclopropanring ist der s-Charakter der Ringkohlenstoffatome von sp^3 auf $sp^{2,28}$ erhöht²⁹⁾, was zur Folge hat, daß der Dreiring in seiner Reaktionsweise bekanntlich in mancherlei Beziehung der C-C-Doppelbindung ähnelt. Außerdem war für den Fall einer Spaltung zu erwarten gewesen, daß sich das entstandene Cyclopropylcarbinylmagnesium-thiophenolat (25a) spontan in die offenkettige Form (28a) umlagert³⁰⁾.

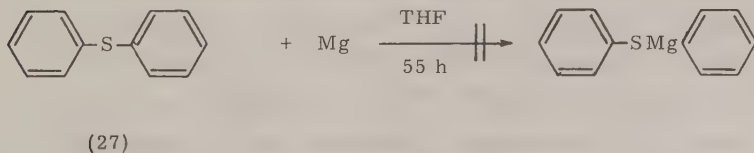
Falls die allylische Doppelbindung im Zusammenhang mit der Bildungstendenz des Radikal-Anions bzw. Dianions oder mit deren Spaltbarkeit stehen sollte, so war jedenfalls der Doppelbindungs-Charakter der Bindungen im Cyclopropanring noch nicht genügend ausgeprägt, um die Reaktivität des Thioäthers in dieser Richtung zu beeinflussen. Im übrigen war schon vorher die Spaltung des analogen Sauerstoff-Äthers mit Magnesium in THF nicht gelungen ³¹⁾

Es blieben auch alle Versuche, durch Zugabe von Naphthalin oder Biphenyl die Spaltung des Thioanisols katalytisch zu bewirken, ergebnislos. Die relativ leichte Reduzierbarkeit dieser Aromaten legte den Gedanken nahe, diese auch bei Reaktionen mit metallischem Magnesium als Elektronenüberträger fungieren zu lassen, wie es bei Verwendung von Alkalimetallen bereits geschehen ist ³²⁾

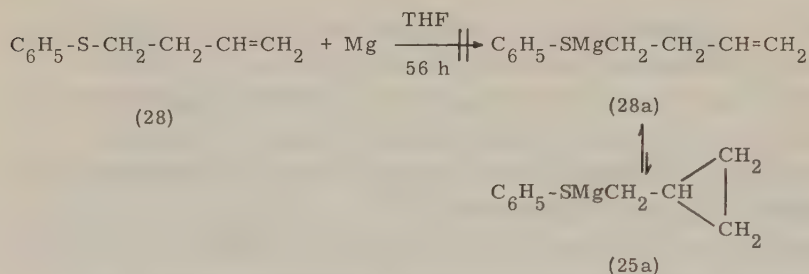
Selbst der Einbau eines solchen Aromaten in den Thioäther führte zu keinem Erfolg; Methyl-β-naphthyl-thioäther (26) konnte auch nach 80-stündiger Behandlung mit Magnesium in siedendem THF nicht gespalten werden:



Schließlich scheiterte auch noch der Versuch, den Diphenyl-thioäther (27) mit Magnesium zur Reaktion zu bringen:



Nachdem die Verlagerung der allylischen Doppelbindung des Allyl-phenyl-thioäthers (17) aus der 2.3-Stellung in die 1.2-Stellung des Phenyl-propenyl-thioäthers (23) die Spaltbarkeit zwar verschlechtert, aber keineswegs aufgehoben hatte, war es interessant zu erfahren, wie sich eine Verlagerung der Doppelbindung vom Schwefel weg, also in die 3.4-Position des Homoallyl-phenyl-thioäthers (28) auswirken würde:



Eine Spaltung von (28) wäre vor allem deswegen bemerkenswert gewesen, weil sie zu denselben Gleichgewichtsverhältnissen in der metallorganischen Lösung hätte führen müssen, wie eine Spaltung von (25), die ja ebenfalls nicht stattfand (vgl. S. 26).

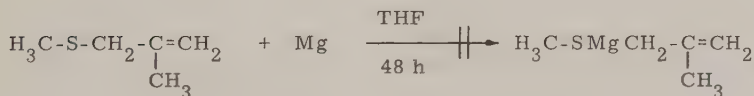
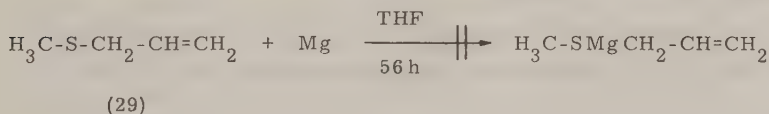
Berücksichtigt man die Spaltbarkeit des Phenyl-propenyl-thioäthers (23), so konnte man aus den bisherigen Ergebnissen zwei Möglichkeiten herleiten:

- das Magnesium reduziert zunächst prinzipiell jeden Thioäther zum Radikal-Anion, wobei die Elektronenaufnahme möglicherweise über die leeren 3d-Orbitale des Schwefels erfolgt. Ist der Rest R' des Thioäthers als Carbanion jedoch zu energiereich, so kommt es nicht zu einer Spaltung des Radikal-Anions, sondern das Elektron wird reversibel wieder an das Metall zurückgegeben;
- die Bildung des Radikal-Anions erfolgt nur, wenn die besondere Struktur des Restes R' dies zuläßt. Die hierfür verantwortlichen

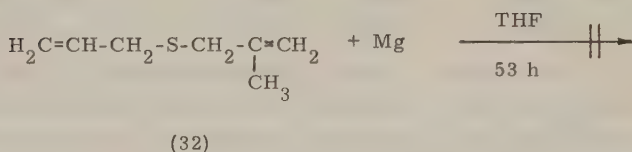
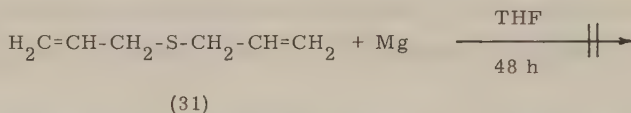
strukturellen Faktoren sind zwar noch unbekannt, sie schließen jedoch ein, daß R' ein relativ stabiles Carbanion zu bilden vermag.

2.5. Thioäther ohne direkt am Schwefel gebundene Phenylgruppe

Sämtliche bislang untersuchten Thioäther R-S-R' waren Phenyl-Thioäther gewesen mit $R = C_6H_5$. Bevor die Versuche, solche Phenyl-Thioäther mit neuen, carbanionisch stabilen Resten R' zu spalten, fortgesetzt wurden, stieß man auf eine merkwürdige Tatsache, durch die der Kreis aller theoretisch spaltbaren Thioäther von vornherein beschränkt wurde. A. Maercker hatte, wie bereits erwähnt, bei der Spaltung der Sauerstoff-Äther gefunden, daß die Phenylgruppe für die Spaltbarkeit des Allyl-Äthers nicht prinzipiell nötig war; denn auch der Allyl-methyl-äther (10) ließ sich - wenngleich erheblich schwieriger - durch Magnesium zwischen der Allyl- und der Methoxygruppe spalten. Bei dem Versuch, diese Reaktion auf den Allyl-methyl-thioäther (29) zu übertragen, machte man die überraschende Feststellung, daß dies gar nicht möglich ist:

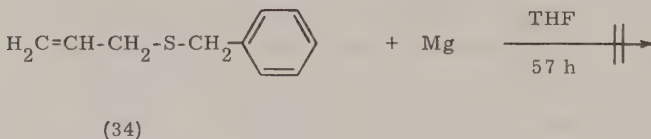
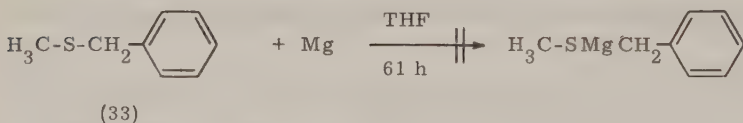


Auch der 2-Methylallyl-methyl-thioäther (30) konnte trotz mehrfacher Zugabe von Äthylenbromid nicht zur Reaktion gebracht werden. Ebenso wenig konnten der Diallyl-thioäther (31) und der Allyl- (2-methylallyl) -thioäther (32) gespalten werden:



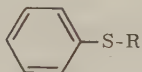
Es sei erwähnt, daß sich auch der zu (31) analoge Sauerstoff-Äther nicht spalten ließ, wie man in einem gesonderten Versuch feststellte.

Die Vermutung, daß Thioäther, welche beiderseits des Brücken-Schwefelatoms Alkylgruppen tragen, einer Spaltung durch Magnesium prinzipiell nicht zugänglich sind, erhärtete sich, als es auch nicht gelang, den Benzyl-methyl-thioäther (33) bzw. den Allyl-benzyl-thioäther (34) umzusetzen:



Aus diesen Beobachtungen mußte man folgern, daß die Anwesenheit einer Phenylgruppe unmittelbar am Brücken-Schwefelatom eine unabdingbare Voraussetzung für die Spaltbarkeit eines Thioäthers unter den beschriebenen Bedingungen ist.

Demnach sollte ein durch Magnesium in THF spaltbarer Thioäther die allgemeine Zusammensetzung



besitzen, wobei R in der Lage sein müßte, ein einigermaßen stabiles Carbanion zu bilden.

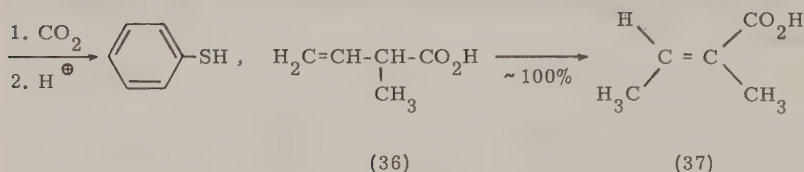
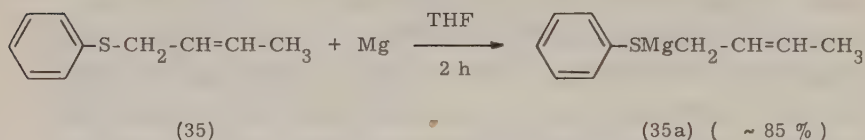
Kohlenwasserstoffe, welche in der Lage sind, durch Aufnahme von Elektronen oder Abgabe von Protonen relativ stabile Carbanionen zu bilden, sind im Grunde genommen auf einige wenige Systeme beschränkt. Insbesondere sind es Strukturen, welche dem Carbanion durch die Möglichkeit, die negative Ladung über einen größeren Bereich hinweg zu delokalisieren, erhöhte Stabilität verleihen, wie das bereits erwähnte Allylsystem, das Benzylsystem, Systeme, welche ein zum anionischen Kohlenstoff α -ständiges Heteroatom X besitzen, das über unbesetzte 3d-Orbitale verfügt ($X = S, P$) und damit zur Oktett-Erweiterung befähigt ist, oder auch Strukturen, welche durch Elektronenaufnahme zu $(4n+2)$ -Elektronensystemen mit aromatischem Charakter werden wie das Cyclopentadien.

2.6. Phenyl-Thioäther mit methylsubstituierten Allylresten

2.6.1. Crotyl-phenyl-thioäther

Nachdem die Einführung einer Methylgruppe in die 2-Stellung des Allylrestes die Spaltbarkeit des Allyl-phenyl-thioäthers nur relativ wenig verschlechtert hatte, konnte man, soweit es den induktiven Effekt dieser Substitution betrifft, annehmen, daß der Methylrest in der 3-Stellung ebenfalls keine größere Veränderung in der Reaktivität dieses Thioäthers gegenüber Magnesium hervorrufen würde.

Die sehr gute Spaltbarkeit des Crotyl-phenyl-thioäthers (35) bestätigte diese Annahme vollauf. Man fand nämlich, daß sich (35) nach zwei Stunden Rückflußdauer zu fast 85 % spalten ließ. Dieser Spaltungsgrad konnte allerdings auch nach 24 Stunden Rückfluß kaum noch überschritten werden:



Die Ergebnisse dieser Spaltungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Das Carboxylierungsergebnis war wiederum höchst überraschend. Auf Grund der Untersuchungen von Roberts und Young ³³⁾ konnte man erwarten, daß auch im vorliegenden Fall die Carboxylierung zu Methylvinyl-essigsäure (36) führen würde. Andererseits aber ließen die bisher gemachten Erfahrungen, wonach sich die Allylmagnesiumphenolate bzw. -thiophenolate in ihrer Reaktionsweise verschiedentlich von ihren "echten" Grignard-Verbindungen unterschieden, auch die Annahme zu, daß man - zumindest teilweise - 3-Pentensäure (39) erhalten würde. Diese Annahme wurde vor allem durch die Ergebnisse von A. Maercker gestützt, der bei der Carboxylierung von Cinnamylmagnesium-phenolat in THF ein 1 : 1 - Gemisch der beiden möglichen Carbonsäuren erhalten hatte ⁶⁾.

Tabelle 3

Ergebnisse der Spaltungen von Crotyl-phenyl-thioäther (35) mit Magnesium in THF bei verschiedenen Rückflußzeiten.

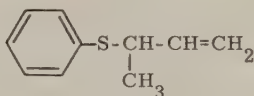
Rückflußdauer (h)	1	2	3	24
Ausgangsmaterial (%)	45	16,2	14,8	15
Gesamtsäure (%)	46,2	73,1	73,7	74,2
Thiophenol (%)	52	78	78	78
Spaltungsgrad (%)	55	83,8	85,2	85

Die Analyse des Carboxylierungsproduktes ergab jedoch, daß ganz überwiegend - in einigen Fällen praktisch ausschließlich - α -Methyl-crotonsäure (37) entstanden war, und zwar in der trans-Form (Tiglinsäure). Es ist nicht ausgeschlossen, daß im Rohprodukt auch Spuren (bis max. 3 %) der cis-Form (Angelicasäure) vorhanden waren; nach dem Umkristallisieren aus Wasser isolierte man jedoch reine Tiglinsäure.

Die Erklärung für das Auftreten von (37) liegt auf der Hand. Sie mußte

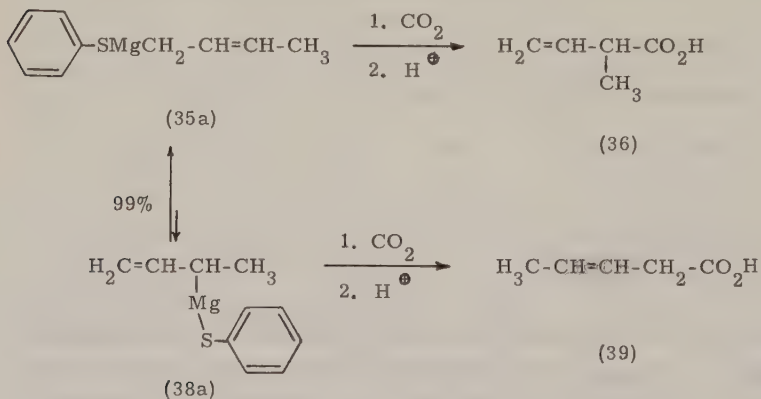
durch Allyl-Propenyl-Umlagerung der bei der Carboxylierung erwarteten und tatsächlich primär entstandenen Methyl-vinyl-essigsäure (36) gebildet worden sein.

Obwohl das zur Darstellung von (35) verwendete Crotylbromid nicht rein, sondern in einem Gleichgewichtsgemisch mit 13 % 3-Brombuten-(1) vorlag, erhielt man keinerlei 1-Methylallyl-phenyl-thioäther (38), wie man daraus hätte erwarten können, sondern ausschließlich (35).

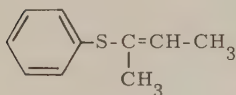


(38)

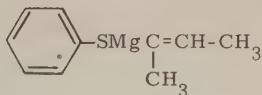
Wie das ^1H -NMR-Spektrum der metallorganischen Lösung (s. Abb. 8) zeigt, liegt die Magnesium-Einschubverbindung praktisch ausschließlich in der Form des Crotylmagnesium-thiophenolates (35a) vor:



Andererseits ist aber auch keine Spur von (α -Methyl)-propenylmagnesium-thiophenolat (40a) im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen, dessen Entstehen - sei es aus (38a) durch Allyl-Propenyl-Umlagerung am Carbanion, sei es durch Spaltung eines aus (38) durch die gleiche Isomerisierung hervorgegangenen 1-Methylpropenyl-phenyl-thioäthers (40) - auf Grund der bisherigen Ergebnisse ohnehin äußerst unwahrscheinlich gewesen wäre.



(40)



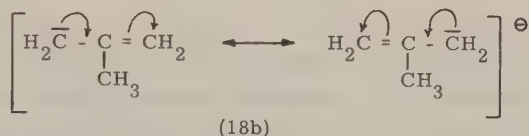
(40a)

Die bei den einzelnen Spaltungen isolierten Neutralsubstanzen enthielten neben überwiegend Ausgangsmaterial auch erhebliche Verunreinigungen, deren Natur bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte.

In einer Konkurrenzspaltung wurde gefunden, daß der Crotyl-phenyl-thioäther (35) nur halb so schnell gespalten wird wie der Allyl-phenyl-thioäther (17). Dieser Wert erinnert an die Spaltungsgeschwindigkeit des 2-Methyl-allyl-phenyl-thioäthers (18), und es liegen in der Tat auch sehr ähnliche Verhältnisse vor. In beiden Fällen sitzt eine Methylgruppe an der allylischen Doppelbindung; der +I-Effekt auf die Allylgruppe ist gleich groß, die Fähigkeit zur Elektronenaufnahme um den gleichen Betrag herabgesetzt.

Höchst bedeutungsvoll wird dieses Ergebnis jedoch aus einer anderen Sicht: es war dies der erste Hinweis darauf, daß entgegen der bisherigen Annahme die Stabilität des Carbanions keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben kann. Während nämlich beim 2-Methylallyl-anion (18b) beide mesomeren Grenzstrukturen identisch sind und daher das gleiche mesomere Gewicht haben, trifft dies beim Crotyl-anion $[(35b) \longleftrightarrow (35c)]$ nicht zu. Der Anteil der rechten Form (35c)

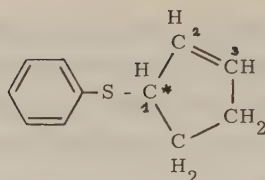
am tatsächlichen Zustand des Crotyl-Anions kann als sekundäres Carbanion gegenüber der linken Form (35b), welche ein primäres und damit thermodynamisch stabileres Carbanion darstellt, nur eine untergeordnete Rolle spielen, was ja auch durch das Fehlen ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Signale in Abb. 8 deutlich wird.



Diese eingeschränkte Delokalisierungsmöglichkeit der negativen Ladung verringert naturgemäß die Stabilität des Crotyl-Anions gegenüber der des Allyl-Anions. Falls aber die Carbanion-Stabilität einen unmittelbaren Einfluß auf die Reduzierbarkeit der untersuchten Thioäther hätte, so müßte sich dies auf die Spaltungsgeschwindigkeit von (35) negativ auswirken in dem Sinne, daß (35) langsamer gespalten würde als (18) und nicht umgekehrt, denn der 2-Methylallyl-phenyl-thioäther (18) wird dreimal, der Crotyl-phenyl-thioäther (35) nur zweimal langsamer gespalten als (17).

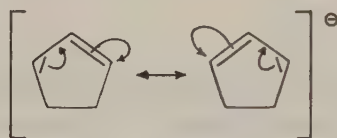
2. 6. 2. [Cyclopenten-(2)-yl]-phenyl-thioäther

Im [Cyclopenten-(2)-yl]-phenyl-thioäther (41) haben wir eine Verbindung vorliegen, in der das Allyl-System in einen Fünfring eingebaut ist. Die Verbindung besitzt ein Chiralitätszentrum (*) am C_1 .



(41)

Die Atome C_1 und C_3 der Allylgruppe sind über eine Äthylenbrücke miteinander verknüpft. Die Substitution ist also auf beiden Seiten identisch; ein Allyl-Anion in dieser Form müßte demnach durch zwei identische, allerdings sekundäre Grenzstrukturen beschrieben werden (41b):

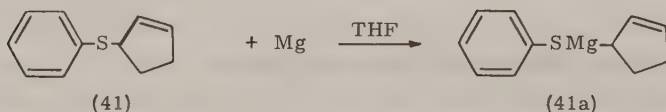


(41b)

Man hat es also mit einem di-sekundären Carbanion zu tun.

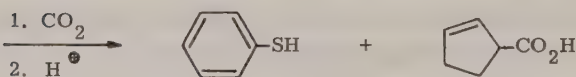
Nach den bisherigen Erfahrungen mußte auch (41) im Prinzip spaltbar sein, wenngleich seine Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich wie bei (18) und (35) herabgesetzt sein sollte.

Tatsächlich ließ sich (41) durch Magnesium in der erwarteten Weise spalten nach



(41)

(41a)



(42)

Die Spaltung war nach 24 Stunden zu rund 50 % abgelaufen; längeres Kochen am Rückfluß brachte keine eindeutige Verbesserung der Ausbeuten mehr. Nach Carboxylierung und saurer Hydrolyse isolierte man die erwartete Cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1) (42) in Ausbeuten, wie sie in Tab. 4 zusammengestellt sind.

Das Cyclopentenyl-Anion (41b) wird mit Magnesium als Gegenion kaum als solches in Lösung vorliegen, sondern überwiegend kovalent an das Magnesium gebunden sein. In dieser Form bleibt das Chiralitätszentrum erhalten; in der Form des freien Anions (41b) ist es jedoch aufgehoben, da eine Allylresonanz nur dann eintreten kann, wenn die C-H-Bindung am asymmetrischen Kohlenstoffatom in die Ebene des Allylsystems einschwenkt. Bei der Darstellung der magnesiumorganischen Verbindung aus optisch reinem (41) muß daher infolge Racemisierung die optische Aktivität verlorengehen.

Die Umsetzung von Cyclopenten-(2)-yl-chlorid mit Magnesium in Diäthyläther und THF ist bekannt³⁴⁾. Während man dort jedoch überwiegend bis ausschließlich Wurtzkupplungsprodukt erhielt, konnte dieses im vorliegenden Fall nicht beobachtet werden.

Tabelle 4

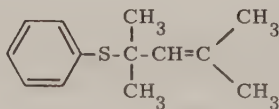
Ergebnisse der Spaltungen von [Cyclopenten-(2)-yl]-phenylthioäther (41) mit Magnesium in THF bei verschiedenen Rückflußzeiten.

Rückfluß- dauer (h)	Ausgangs- mat. (%)	Carbon- säure (%)	Thio- phenol (%)	Spaltung (%)
4	55,4	42,8	43,8	44,6
24	48,3	45,1	50,1	51,7
48	47,5	44,3	49,4	52,5

Wie man aus der Tabelle ersieht, war ein Spaltungsgrad von 50 % wohl schon verhältnismäßig bald erreicht. Man gewinnt den Eindruck, als wären überhaupt nur 50 % des eingesetzten Materials spaltbar gewesen. Eine chemische Inäquivalenz der beiden optischen Isomeren anzunehmen, wäre jedoch physikalisch nicht haltbar. Es ist daher denkbar, daß die magnesiumorganische Verbindung (41a) ein 1 : 1 - Addukt mit dem Ausgangsmaterial bildet, wodurch letzteres dem Angriff des Magnesiums entzogen wird und die Reaktion nach 50 %-igem Verbrauch von (41) zum Stillstand kommen muß. Damit ist auch ein direkter Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit von (41) mit derjenigen von (17) nicht sinnvoll. Unabhängig davon dürfte aber die Reaktivität von (41) relativ zu der von (17) vermindert sein auf Grund möglicher sterischer Einflüsse wegen der besonderen Struktur der Allylgruppe in Ringform und darüber hinaus wegen des +I-Effektes der Äthylenbrücke.

2.6.3. 1.1.3.3 - Tetramethylallyl-phenyl-thioäther

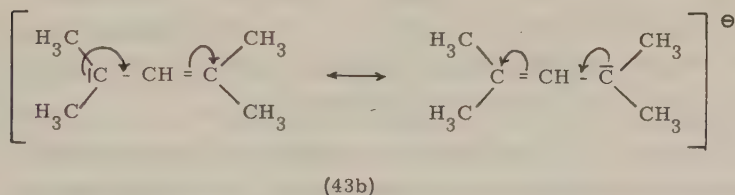
Falls sterische Behinderung und +I-Effekt die Spaltbarkeit eines Allyl-Thioäthers ungünstig beeinflussen, so sollte sich dies beim 1.1.3.3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäther (43) in verstärktem Umfang beobachten lassen.



(43)

Zweifache Methylsubstitution an der allylischen Doppelbindung mit doppelem +I-Effekt und mögliche sterische Behinderung des Primäran-

griffs an der Metalloberfläche auf Grund der vier Methylgruppen ließen eine schlechte Spaltbarkeit erwarten. Allerdings sollte die Tatsache, daß das zu erwartende Carbanion (43b) mit zwei gleichwertigen tertiären Grenzformen als di-tertiäres Carbanion noch energiereicher sein mußte als (18b), (35b $\longleftrightarrow$ 35c) und (41b),



keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Überraschenderweise gelang die Spaltung dieses Thioäthers jedoch recht gut. Nach 24 Stunden Rückfluß des üblichen Reaktionsgemisches wurden über 90 % des Ausgangsmaterials (43) verbraucht, denn nach der Carboxylierung und sauren Hydrolyse wurden rund 85 % Thiophenol erhalten. Die Ausbeute an 1.1.3-Trimethylbuten-(2)-carbonsäure (46) war mit 12 % jedoch unverhältnismäßig gering; dies entsprach nur rund 1/7 der auf Grund der Thiophenolmenge zu erwartenden Ausbeute.

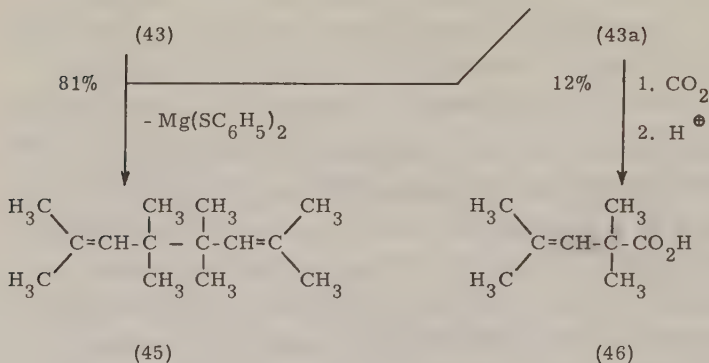
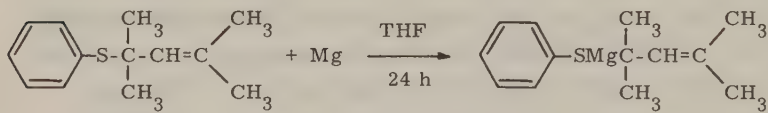
Während der Reaktion war bereits aufgefallen, daß der Gilman-Test ¹⁰⁾ negativ blieb, obwohl deutliche Anzeichen für eine Spaltung vorlagen. Die Vermutung, daß der negative Ausfall des Gilman-Testes und die schlechte Carboxylierungsausbeute auf eine sterische Behinderung dieser Carbanion-Reaktionen durch die Methylgruppen an den carbanionischen Zentren von (43b) zurückzuführen sei, erwies sich jedoch, zumindest im letzteren Fall, als irrig. Wenn die Carboxylierung aus sterischen Gründen nicht erfolgen konnte, so hätte das Tetramethylallyl-Anion bei der Hydrolyse protoniert werden und 2.4-Dimethyl-penten-(2) (44) ergeben müssen:



(44)

Diese Verbindung lag aber nur in Spuren vor. Die Neutralsubstanzen bestanden dagegen zum überwiegenden Teil aus 2.4.4.5.5.7 - Hexamethyloctadien-(2.6) (45) neben etwas Ausgangsmaterial.

Das Auftreten von (45) war äußerst erstaunlich; es bedeutete nämlich entgegen aller bisherigen Beobachtungen, daß bei diesem speziellen Thioäther (43) Wurtzkupplung eintrat und sogar noch als Hauptreaktion:



Fünf Prozent des Ausgangsmaterials wurden zurückgewonnen.

Die Reaktion war auch nach nur zwei Stunden Rückflußdauer bereits erheblich fortgeschritten; man isolierte bei 79 %-igem Verbrauch des Aus-

gangsmaterials 14 % Säure (46), 58 % Wurtzkupplungs-Produkt (45) und entsprechend 72 % Thiophenol. Ein unverhältnismäßig hoher Anteil von 7 % entzog sich diesmal der Rückwaage aus noch ungeklärten Gründen. Die Rückwaage des Magnesiums ergab einen Metallverbrauch von 49 %. Berücksichtigt man, daß dieser Wert erfahrungsgemäß rund 5 % zu hoch war, so stimmte der theoretische Wert (29 % für Kuppelungs-Produkt und 14 % für Carboxylierungsprodukt ergibt 43 %) recht gut mit dem experimentellen Wert von rund 44 % überein.

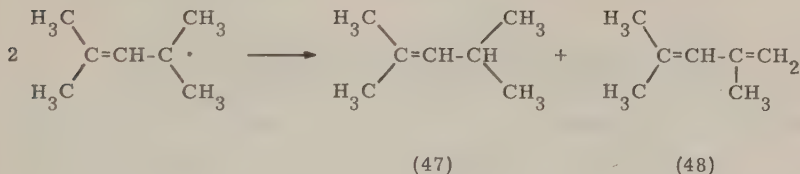
Das Auftreten von (45) als Hauptprodukt ließ die gesamte Spaltungsreaktion natürlich in einer neuen Perspektive erscheinen. Die Carboxylierungsausbeute (46) konnte jetzt nicht mehr als schlecht, sondern mußte vielmehr als sehr gut bezeichnet werden. Nicht sterische Faktoren hatten die Carboxylierung verhindert, vielmehr lag nur höchstens 14 % carboxylierbares Material (43a) vor (bei 24 Stunden Rückfluß).

Für das Ausbleiben der Gilman-Test-Reaktion sind sterische Gründe allerdings weiterhin plausibel. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ließ nämlich erfahrungsgemäß weniger als 1 % magnesiumorganische Verbindung in der üblichen Konzentration von 20 mMol Thioäther in 25 ml THF erkennen. Offenbar wurde in diesem Fall durch die raumerfüllenden Methylgruppen an (43a) der seitliche Angriff der carbanionischen Zentren auf die Carbonylgruppe des Michler'schen Ketons, die ja ihrerseits von zwei sperrigen Phenylringen flankiert ist, einfach verhindert.

Höchst unverständlich ist dagegen bis jetzt das Auftreten der Wurtzkupplungs-Reaktion als solcher im Zusammenhang mit der Allyl-Äther-Spaltung durch Magnesium. Wie berichtet, konnte bisher in keinem Fall beobachtet werden, daß ein Thioäther von seiner eigenen Magnesium-Einschubverbindung - oder der eines anderen Thioäthers - unter Bildung von Wurtzkupplungs-Produkt angegriffen wurde. Diese sonderbare Resistenz war bisher für die spaltbaren Schwefel- und auch Sauerstoff-Äther charakteristisch und betonte den Unterschied zu den entspre-

das di-tertiäre Carbanion. Gegen den zuvor erwähnten Synchron-Mechanismus spricht außerdem, daß selbst nach 24 Stunden Rückfluß noch magnesiumorganische Verbindung (43a) neben Ausgangsmaterial vorlag, während man beispielsweise bei der Spaltung von Crotylbromid unter denselben Bedingungen quantitativ das Wurtz-Produkt erhielt, was A. Maercker schon vorher beim Cinnamylchlorid gefunden hatte ⁶⁾.

Die Annahme eines Radikal-Mechanismus wird darüber hinaus noch dadurch gestützt, daß sich in den zurückgewonnenen Neutralsubstanzen jedesmal deutliche Spuren von dem Disproportionierungsprodukt (48) sowohl ¹N-NMR- als auch massenspektroskopisch nachweisen lassen:



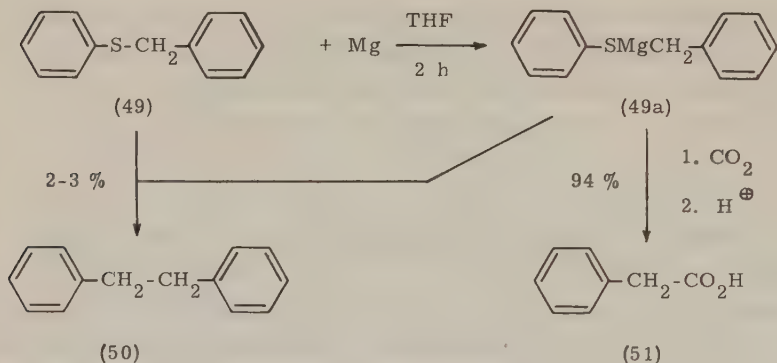
Die Anwesenheit von (47) ist für diese Reaktion kein Beweis, da es auch bei der Carboxylierung von (43a) durch eingeschlepptes Wasser entstanden sein konnte.

2.7. Phenyl-Thioäther mit nichtallylischen mesomerie-stabilisierten Abgangsgruppen

2.7.1. Benzyl-phenyl-thioäther

Eines der stabilsten Carbanionen mit delokalisierter Ladung ist bekanntlich das Benzylanion. Falls die Benzylgruppe im Benzyl-phenyl-thioäther (49) auf Grund ihrer strukturellen Besonderheit die Reduktion von (49) zum Carbanion gegenüber der allylischen Struktur nicht negativ beein-

flussen sollte, so konnte man eine hervorragende Spaltbarkeit von (49) erwarten. Tatsächlich ließ sich dieser Thioäther sehr rasch und fast quantitativ spalten, denn Carboxylierung und saure Hydrolyse lieferten nach einer Stunde Rückfluß neben Thiophenol in 75 %-iger Ausbeute, nach zwei Stunden Rückfluß in 94 %-iger Ausbeute die erwartete Phenyllessigsäure (51):



Das ^1H -NMR-Signal der Methylenprotonen von (49a) (vgl. Abb. 10) ist gegenüber dem der Methylenprotonen von (49) (vgl. Abb. 9; scharfes Singulett bei $\tau = 5,94$ ppm; 2H) um mehr als 3,5 ppm nach höheren τ -Werten hin verschoben.

Erstaunlicherweise war auch diesmal Wurtzkupplungs-Produkt (50) entstanden, wenngleich nur in relativ geringer Menge. Bei der Reaktion von Benzylchlorid mit Magnesium in Diäthyläther entstehen ebenfalls nur geringe Mengen von Dibenzyl, während das Bromid unter denselben Bedingungen rund 90 % Kupplungsprodukt liefert ³⁷⁾.

Der Grad der Spaltung war bereits nach einer Stunde Rückfluß sehr hoch; hier erhielt man 74 % Phenyllessigsäure bei 0,6 % Dibenzyl.

Die zu (17) relative Spaltungsgeschwindigkeit von (49) ermittelte man wieder in einem Konkurrenzversuch. Der Verbrauch an Ausgangsma-

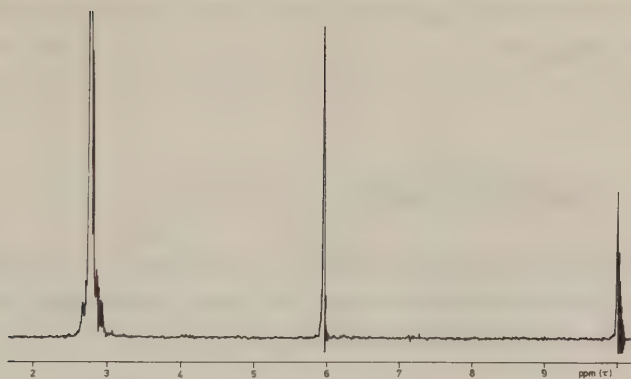


Abb. 9 ^1H -NMR-Spektrum von Benzyl-phenyl-thio-
äther (49) (CDCl_3 ; innerer Standard TMS).

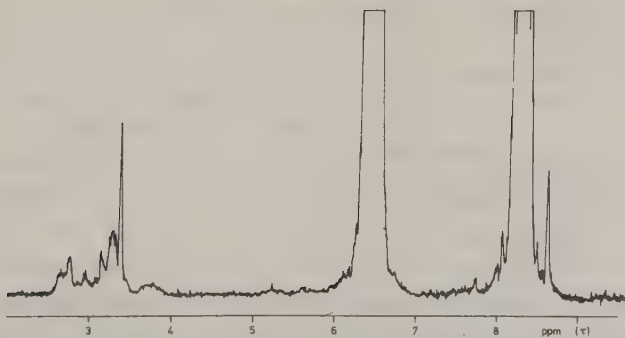
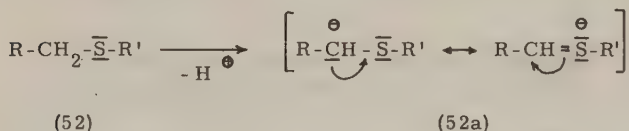


Abb. 10 ^1H -NMR-Spektrum von Benzylmagnesium-
thiophenolat (49a) in THF .

terial war in jedem Fall genau gleich groß, d.h. Benzyl-phenyl-thio-äther (49) wird mit der gleichen Geschwindigkeit gespalten wie Allyl-phenyl-thioäther (17).

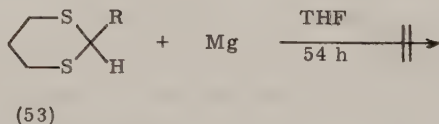
2.7.2. Formaldehyd-thioacetale

Verbindungen der Struktur (52) lassen sich besonders leicht metallieren, da das hierbei entstehende Carbanion (52a) unter Einbeziehung des Schwefels ebenfalls mesomeriestabilisiert ist,



da das Schwefelatom über seine leeren 3d-Orbitale die negative Ladung aufnehmen kann. So lassen sich vor allem 1,3-Dithiane (53) mit Butyllithium in THF quantitativ metallieren, wobei man in der Regel recht stabile Lösungen dieser metallorganischen Verbindungen erhält ³⁸⁾.

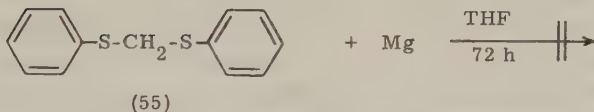
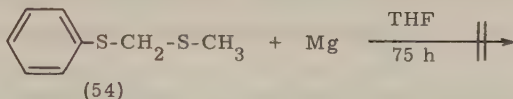
Obwohl die Spaltung des 1,3-Dithians (53) durch Magnesium in THF nicht gelang,



bestand doch berechnigte Aussicht, Phenyl-Thioäther mit dem Rest $-\text{CH}_2\text{-S-R}$ als carbanionische Abgangsgruppe zu spalten. Die Nichtangreifbarkeit von (53) war bedeutungslos, da die zur Spaltung erforder-

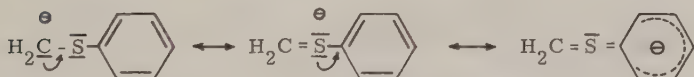
liche Voraussetzung, nämlich die Anwesenheit einer Phenylgruppe am Schwefel, fehlte.

Diese Bedingung war dagegen beim Formaldehyd-methyl-phenyl-mercaptopal (54) und beim Formaldehyd-diphenyl-mercaptopal (55) voll erfüllt.



Trotzdem blieben beide Thioacetale nach dreitägiger Behandlung mit Magnesium in siedendem THF unangegriffen.

Die Verhaltensweise dieser beiden Verbindungen ist nur schwer interpretierbar, aber sie beweist wiederum - vor allem im Fall (55), daß die Stabilität des Anions auf die Elektronenübertragung keinen Einfluß hat. Ein Thiophenyl-carbinyli-anion mußte nämlich auf Grund seiner Delokalisierungsmöglichkeit außerordentlich stabil sein:

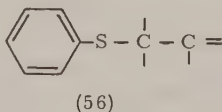


Wenn trotzdem keine Spaltung stattgefunden hat, so darf man daraus den Schluß ziehen, daß auch kein reversibler Elektronenübergang vom Magnesium auf (55) unter Bildung eines Radikalanions vorausgegangen ist. Es ist nicht anzunehmen, daß die Energie des Thiophenylcarbinyli-anions wesentlich höher ist als die des Benzyl-anions; auf Grund des größeren Delokalisierungsbereiches der negativen Ladung ist sie vermutlich sogar niedriger. Der Zerfall eines einmal gebildeten Radikalanions dürfte

daher bei (55) kaum an der Energiebarriere des dabei zu bildenden Carbanions scheitern.

Bei den Phenyl-thioäthern mit gesättigtem Alkylrest war diese Entscheidung nicht von vornherein zu treffen. Dort war noch ein reversibler Elektronen-Übertragungsschritt denkbar, der aber auf Grund der relativ hohen Energie der zu bildenden Carbanionen nicht zur Spaltung führte.

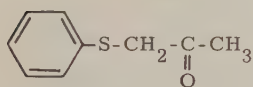
Vergleicht man rückblickend die spaltbaren Thioäther auf der einen Seite und die nichtspaltbaren Thioäther auf der anderen Seite, so läßt sich an strukturellen Faktoren nur eine Besonderheit feststellen, die allen spaltbaren Thioäthern gemeinsam ist und allen nichtspaltbaren fehlt. Abgesehen von der Phenylgruppe am Brückenatom besitzen alle spaltbaren Thioäther in der carbanionischen Abgangsgruppe in β -Stellung zum Schwefel ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom. Die von diesem C-Atom ausgehende Doppelbindung ist entweder nach innen gerichtet (Propenyl-Äther) oder nach außen (Allyl-Äther, Benzyl-Äther). Dabei war im letzteren Fall stets eine besonders gute Spaltbarkeit beobachtet worden. Als Schlußfolgerung konnte man daraus die Behauptung aufstellen, daß ein Thioäther prinzipiell dann spaltbar ist, wenn er das allgemeine Strukturelement (56)



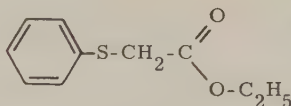
in seinem Molekülbau aufweist.

7.3. Phenyl-Thioäther mit zum Brückenatom β -ständiger Carbonylgruppe

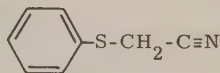
Die oben gemachte Behauptung konnte als bestätigt angesehen werden, wenn es gelang, Thioäther zu spalten, in denen die β , γ -ständige C-C-Doppelbindung durch eine β -ständige Carbonylgruppe ersetzt war. Als einfache Beispiele wählte man das Thiophenylaceton (57), den Carbäthoxymethyl-phenyl-thioäther (58) und schließlich, als Beispiel für einen Thioäther mit Stickstoff-analoger Carbonylgruppe, den Cyano-methyl-phenyl-thioäther (59).



(57)

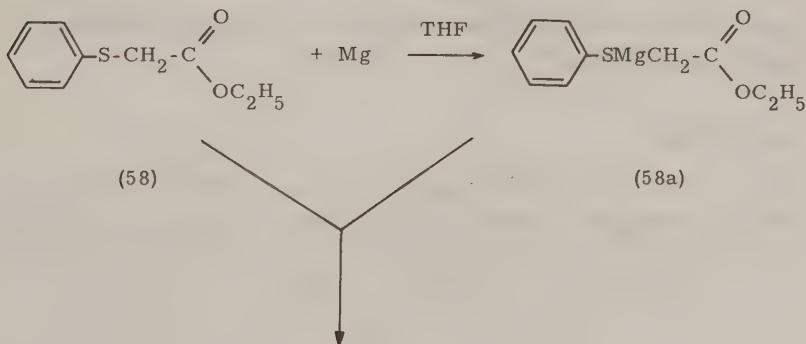


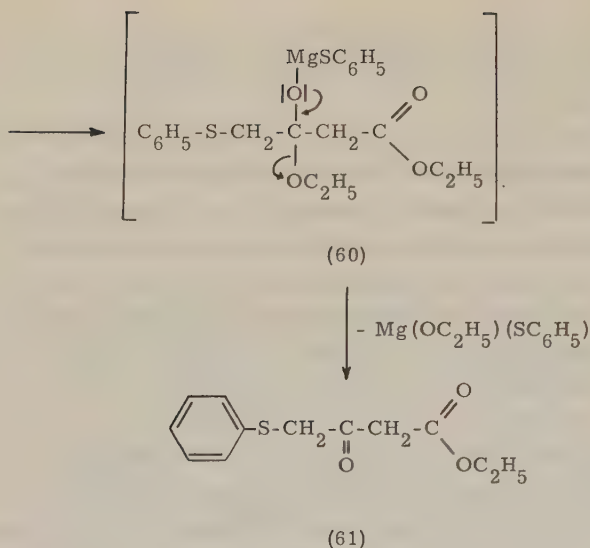
(58)



(59)

Der zuerst und auch am besten untersuchte Carbäthoxy-methyl-phenyl-thioäther (58) reagierte mit Magnesium rasch in der vorhergesehenen Weise nach



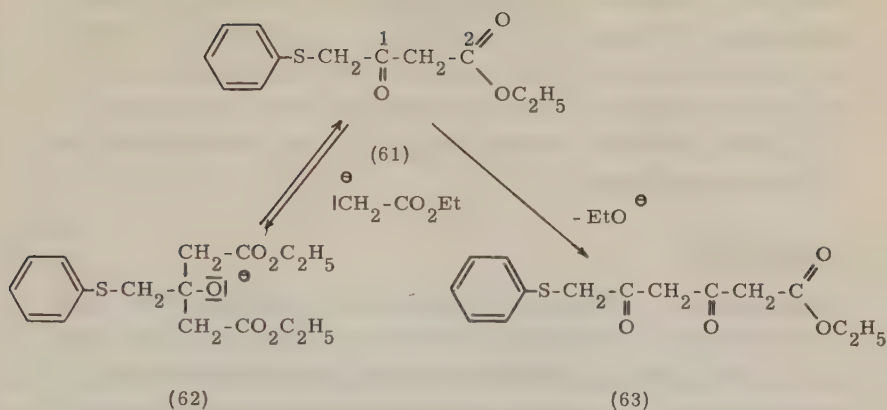


Selbstverständlich konnte man nicht erwarten, daß (58a) in nachweisbaren Mengen neben Ausgangsmaterial (58) im Reaktionsgemisch vorliegen würde, da sofort Weiterreaktion mit der Ester-Carbonylgruppe von (58) stattfinden sollte zu (60), welches unter Alkoholat-Abspaltung schließlich übergeht in den 4-Thiophenyl-acetessigester (61) (Analogie zur Claisen-Esterkondensation).

Diese Verbindung kann nun theoretisch nach drei völlig verschiedenen Wegen weiterreagieren.

Reaktionsweg A

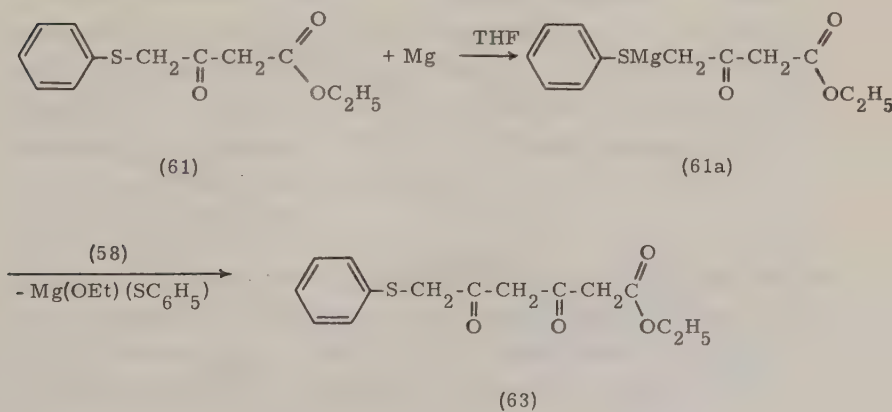
(61) wird wieder von (58a) angegriffen. Da sich diesmal zwei Carbonylgruppen als Angriffsziel darbieten, sind auch zwei Kondensationsprodukte zu erwarten:



In beiden Fällen ist weitere lineare und verzweigte Kondensation möglich und man erhält schließlich polymeres Material.

Reaktionsweg B

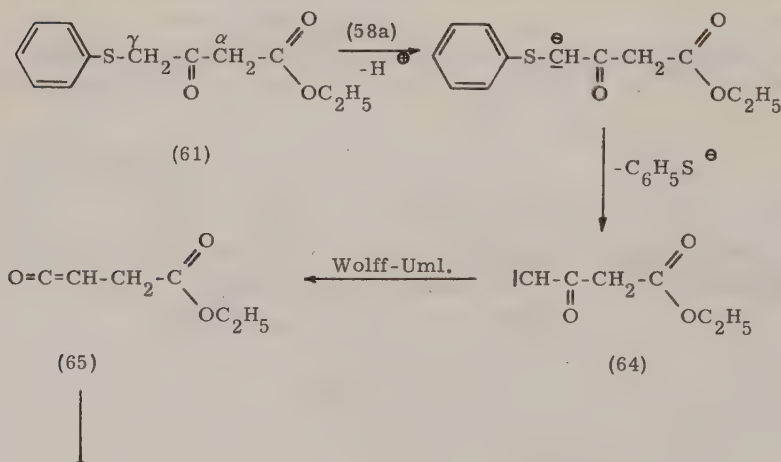
Das Kondensationsprodukt (61) enthält selbst wieder das Strukturelement (56) und mußte daher ebenfalls von Magnesium gespalten werden:

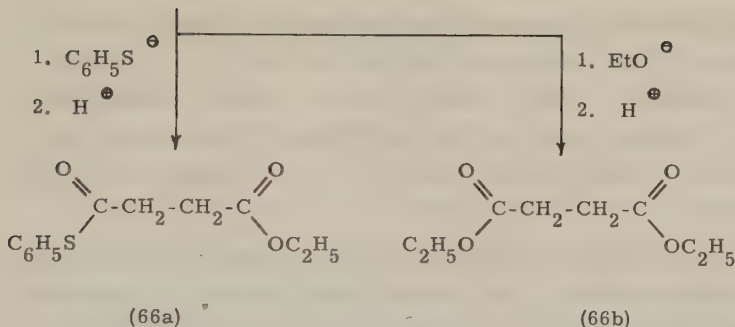


Die hierbei entstehende magnesiumorganische Verbindung (61a) wird ihrerseits sofort wieder mit Carbonylgruppen - wahrscheinlich von im Überschuß vorhandenem Ausgangsmaterial (58) - weiterreagieren, wobei schließlich ebenfalls wieder (63) entsteht. Entsprechend ist auch (63) spaltbar und führt in analogen Folgereaktionen letztlich gleichfalls zu polymerem Material.

Reaktionsweg C

Die beiden Methylengruppen im 4-Thiophenyl-acetessigester (61) sind durch die starken -I-Effekte ihrer Nachbargruppen stark aktiviert und zwar in der γ -Stellung auf Grund der stärker ziehenden Thiophenylgruppe mehr als in α -Stellung neben der Estergruppe. Man durfte daher nicht ausschließen, daß (61) in γ -Stellung - z.B. von (58a) - deprotoniert wurde, wobei ein Anion entsteht, das sich eventuell durch Zerfall in Thiophenolat und ein Carben (64) stabilisieren könnte. Als wichtigste Folgereaktion des Carbens mußte man Wolff-Umlagerung zum Keten (65) annehmen, das schließlich durch Anlagerung von Alkoholat bzw. Thiophenolat nach der Hydrolyse die Ester (66a) und (66b) ergeben würde.





Der Bernsteinsäurediäthylester (66b) wäre allerdings auch auf Wurtz-kupplung von (58) mit (58a) zurückführbar.

Diese drei Reaktionswege wiesen auf eine verwirrende Vielschichtigkeit von möglichen Folgereaktionen und deren Produkten hin, deren Aufklärung sich zunächst auch äußerst schwierig gestaltete.

Der Magnesiumverbrauch betrug nach zwei Stunden Rückflußdauer stets 2/3 der zur Spaltung aller S-C-Bindungen theoretisch notwendigen Menge. In einem Ansatz mit der halben üblichen Konzentration von (58) in THF wurde sogar ein Verbrauch von 75 % Magnesium festgestellt. Da jedoch primär gebildetes (58a) sogleich mit (58) weiterreagierte (der Gilman-Test blieb stets negativ) unter Bildung von (61), bedeutete dies, daß auch die Kondensationsprodukte gespalten wurden (Reaktionsweg B). Demnach mußte Magnesium im Überschuß das Reaktionsgeschehen stark komplizieren; in der Folge wurde deshalb nur noch mit 50 % Magnesium-Unterschuß gearbeitet.

Auf eine Carboxylierung konnte naturgemäß verzichtet werden. Eine chemische Trennung der Komponenten im hydrolysierten Rohprodukt erwies sich als undurchführbar. Bei dem Versuch, das entstandene Thiophenol alkalisch auszuschütteln, bemerkte man, daß sich das gesamte Reak-

tionsprodukt in 2n-Natronlauge löste und dabei irreversibel zerstört wurde.

Zusammen mit der starken Eisen(III)-chlorid-Reaktion, die das hydrolysierte Rohprodukt gab, war dies ein deutlicher Hinweis darauf, daß man es mit besonders alkaliempfindlichen 1,3-Dicarbonylverbindungen zu tun hatte.

Eine destillative Auftrennung des Rohproduktes gelang ebenfalls nicht in befriedigendem Umfang; man erhielt in allen Fraktionen uneinheitliches Material. Erst die massenspektroskopischen Untersuchungen ergaben ein klares Bild vom Ablauf dieser Reaktion.

Die Folgereaktionen laufen nach Reaktionsweg A bzw. B ab. Da diese beiden Reaktionswege an Hand ihrer Reaktionsprodukte ununterscheidbar sind und der tatsächliche Unterschied im Prinzip keine Rolle spielt, wird hierzu im folgenden auch nicht mehr Stellung genommen.

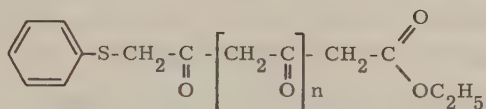
Der Reaktionsweg C konnte ausgeschlossen werden, da ein Abfangversuch der möglichen Carbenstufe (64) mit Cyclohexen negativ ausfiel und die Wolff-Umlagerungsprodukte (66a) und (66b) nicht nachweisbar waren.

Tertiäre Alkohole, wie im einfachsten Fall (62), oder hieraus durch Wasserabspaltung entstandene ungesättigte Verbindungen konnten ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Die Kondensation erfolgte demnach stets linear, d. h. der nucleophile Angriff der magnesiumorganischen Verbindung (58a) erfolgte selektiv am Ester-Kohlenstoff, obwohl dessen positive Partialladung gegenüber der des Keto-Kohlenstoffs bekanntlich verringert ist. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß der Angriff an der Keto-Carbonylgruppe reversibel, der an der Ester-Carbonylgruppe infolge der Äthylatabspaltung jedoch irreversibel verläuft (vgl. S. 51).

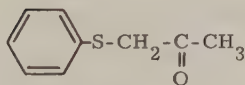
Insgesamt ergab sich folgendes Reaktionsbild:

Ausgangsmaterial reagiert mit der eigenen Grignardverbindung zu 4-Thiophenyl-acetessigester (61). Mit zunehmender Konzentration kann

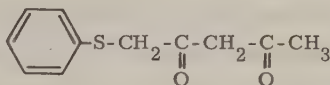
auch (61) zunehmend zur Kondensation herangezogen bzw. selbst gespalten werden, wobei (63) entsteht. Die Bildung noch höherer Kondensate der Form



ist wahrscheinlich, denn die Hälfte des Rohproduktes war harziges, polymeres, nicht destillierbares Material. (61) und (63) sind als β -Keto-Ester außerordentlich hydrolyseempfindlich. Bei der sauren Hydrolyse der metallorganischen Lösung erleiden sie bereits teilweise Ketospaltung unter Bildung von (57) und (67). Da gleichzeitig das überschüssige Magnesium unter Wasserstoffentwicklung

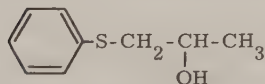


(57)

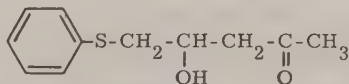


(67)

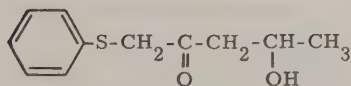
gelöst wird, findet eine teilweise Hydrierung der Keto-Gruppen statt, wobei die entsprechenden sekundären Alkohole (68), (69) und (70) entstehen. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, ob sowohl (69) und (70)



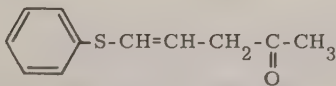
(68)



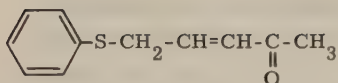
(69)



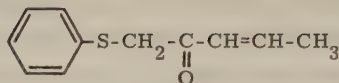
(70)



(71)



(72)

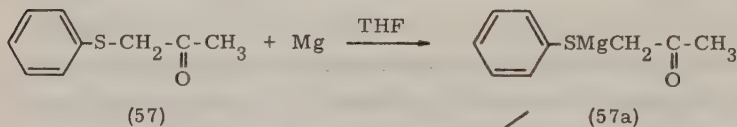


(73)

vorliegen, oder nur eine dieser beiden Verbindung.

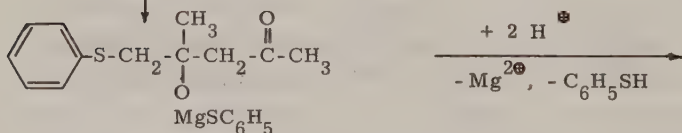
Der außerordentlich hohe Anteil an höher kondensiertem, nicht destillierbarem Material trotz Verwendung von 50 % Unterschuß an Magnesium deutet darauf hin, daß die höheren Thioäther leichter gespalten werden als das Ausgangsmaterial. Es wäre nämlich ansonsten nicht einzusehen, warum neben viel Ausgangsmaterial und neben viel höher kondensierten Produkten nur relativ wenig von (61) und (63) vorhanden ist.

Ein völlig analoges Verhalten zeigte das Thiophenyl-aceton (57). Die Untersuchungen wurden ebenso wie beim Ester (58) mit 50 % Magnesium-Unterschuß durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde ebenfalls massenspektroskopisch analysiert. Dabei fand man, daß das primär entstandene Acetonylmagnesium-thiophenolat (57a) mit noch unverbrauch-

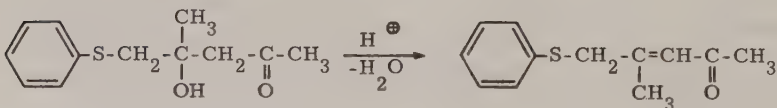


(57)

(57a)



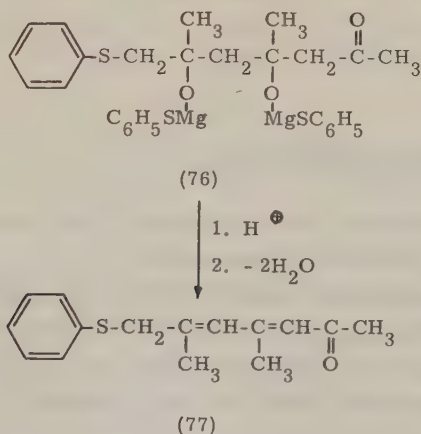
(57b)



(74)

(75)

tem Ausgangsmaterial reagiert zu (57b), welches bei der Hydrolyse (74) liefert. Dieses spaltet teilweise Wasser ab, wobei vermutlich das Keton (75) gebildet wird. Auch hier geht die Kondensation weiter; so konnte man mit Sicherheit auf die Bildung von (76) schließen, da das nach $(57b) + (57a) \longrightarrow (76)$ und hieraus durch anschließende saure



Hydrolyse und zweimalige Wasserabspaltung entstandene Keton (77) im Massenspektrum nebst seiner zum Alkohol reduzierten Form eindeutig nachweisbar war.

Es hätten auch theoretisch noch höhere Verbindungen entstehen müssen; jedoch war im Massenspektrum das zu (77) nächst höhere Homologe mit der Massenzahl 286 nicht mehr vorhanden. Dies steht im Einklang mit der Forderung, daß (57c), ebenso wie sein Homologes (76), nicht mehr gespalten werden, sondern nur noch durch Angriff auf seine Carbo-nylgruppe weiterreagieren kann.

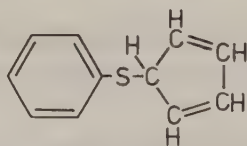
Der Cyanomethyl-phenyl-thioäther (59) wurde nicht mehr näher untersucht, weil das Präparat rund 20 % des ohnehin spaltbaren Carbäthoxy-methyl-phenyl-thioäther (58) enthielt.

Ein orientierender Versuch zeigte jedoch, daß (59) wohl nicht gespalten wird. Die Reaktion sprang nur zögernd an; nach 14-stündigem Rückfluß belief sich der Magnesiumverbrauch auf 15 %. Das hydrolysierte Reaktionsgut widerstand der Behandlung mit 2n-Natronlauge und lieferte rund 80 % Neutralsubstanzen. Die gaschromatographische Untersuchung ergab, daß es sich hierbei neben etwas (58) im wesentlichen um (59) handelte.

2.7.4. Cyclopentadienyl-phenyl-thioäther

Es sei vorwegnehmend gesagt, daß es nicht gelang, den Cyclopentadienyl-phenyl-thioäther (78) (in Substanz) darzustellen.

Ausschlaggebend für den Versuch, diesen Thioäther herzustellen und auf sein Verhalten gegenüber Magnesium in THF zu überprüfen, war die Tatsache, daß (78) gleich zwei zum Brückenatom β -ständige sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome besitzt. Beide Doppelbindungen stehen



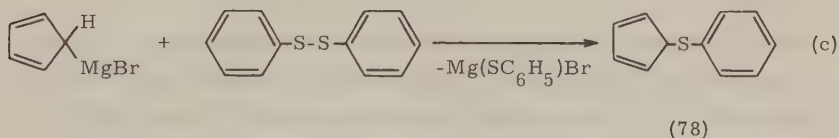
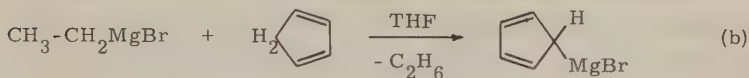
(78)

zum Schwefel allylisch; nach aller Erfahrung mußte eine erhöhte Elektronenaffinität von (78) erwartet werden.

Darüber hinaus dürfte einem aus (78) einmal gebildeten Radikalanion bzw. Dianion für den Zerfall unter Bildung eines Cyclopentadienyl-Anions keine Energiebarriere im Wege stehen, da dieses Anion als nicht benzoinder Aromat zu den stabilsten Carbanionen zählt, die man kennt.

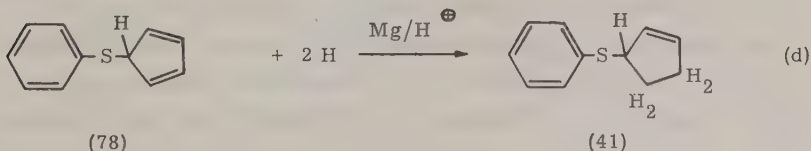
Um zu (78) zu gelangen, versuchte man den besonders schonenden Weg

der Umsetzung von Cyclopentadienylmagnesium-bromid mit Diphenyl-disulfid (Reaktion C), eine Methode, welche seit jüngster Zeit mit Vorteil zur Synthese gemischter Sulfide angewandt wird ³⁹⁾:



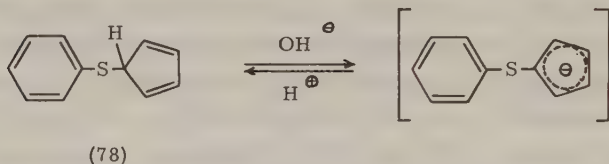
Bei dem ersten Versuch, auf dem Wege (a) - (c) zu (78) zu kommen, war noch der Rest des zur Darstellung von Cyclopentadienylmagnesium-bromid nach (a) und (b) im Überschuß eingesetzten Magnesiums im Reaktionsgemisch vorhanden. Nach erfolgter Umsetzung mit Diphenyl-disulfid und anschließender saurer Hydrolyse isolierte man jedoch nicht den erwarteten Thioäther (78), sondern eine Verbindung, welche nach Auskunft ihrer C,H-Analyse, ihres ¹H-NMR-Spektrums und ihres Massenspektrums einwandfrei als [Cyclopenten-(2)-yl]-phenyl-thioäther (41) erkannt wurde (vgl. "Experimenteller Teil").

Es ist unter den gegebenen Umständen nicht auszuschließen, daß der nach (c) zunächst tatsächlich gebildete Thioäther (78) bei der sauren Hydrolyse an einer Doppelbindung im Cyclopentadienyl-Rest hydriert wurde nach



Trennte man nämlich, wie es bei den nachfolgenden Versuchen zur Darstellung von (78) geschah, das bei der Reaktion (a) unverbrauchte Metall vor der Umsetzung (b) oder (c) ab, so erhielt man kein hydriertes Material (41), sondern mit großer Wahrscheinlichkeit zunächst doch den gewünschten Thioäther (78), der sich aber seiner Isolierung und Reinigung hartnäckig widersetzte. Hinweise für das Vorliegen einer Verbindung nach (78) gaben insbesondere zwei Beobachtungen:

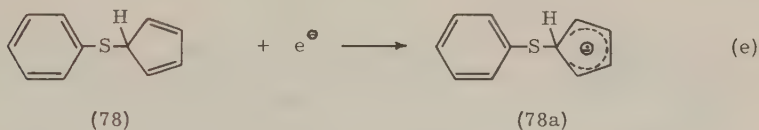
- Die Farbe des sauer hydrolysierten Reaktionsproduktes in der ätherischen Phase war tief braunrot. Beim Ausschütteln mit Natronlauge färbte sich diese Phase jedoch dunkelgrün. Der Farbwechsel war reversibel und konnte beliebig oft wiederholt werden. Dies deutet darauf hin, daß eine Proton-Säure vorlag, deren undissoziierte Form in THF rot und deren Anion grün gefärbt ist, ein Vorgang, der bei (78) durchaus denkbar wäre:



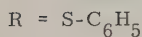
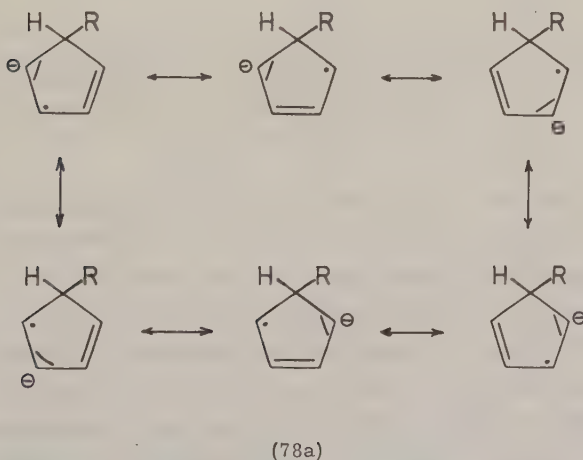
- Das Rohprodukt war nicht destillierbar. Bei 0,5 mm Druck und einer Badtemperatur von 190° fing man neben Vorlauf und einigen Prozenten (41) im wesentlichen nur zögernd entstandenes Thiophenol auf, während die Hauptmenge des zur Destillation eingesetzten Rohproduktes verkohlte. Es ist denkbar, daß einmal gebildetes (78) alsbald - spätestens während der Destillation - nach Diels-Alder dimerisierte und sich dann unter der hohen thermischen Belastung zersetzte. Mit dieser Methode hatte man demnach ein Verfahren gefunden, schnell und bequem den [Cyclopenten-(2-yl)]-phenyl-thioäther (41) in hoher Reinheit darzustellen. Ein anderer Weg zu (41) - aus 1,2-Dichlorcyclopentan und Natrium-thiophenolat - ist bekannt⁴⁰⁾, jedoch dort nicht näher beschrieben.

Das Entstehen von (41) war aber im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit auch theoretisch von größtem Interesse. Man erkennt nämlich, daß nach der Umsetzung von Cyclopentadienylmagnesium-bromid mit Diphenyldisulfid (Reaktion c) im Prinzip dieselben Bedingungen vorlagen, wie man sie zur Spaltung von (78) später geschaffen hätte: (78) in THF über Magnesium.

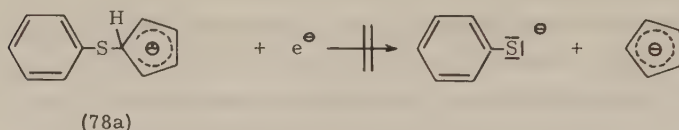
Es ist nun durchaus denkbar, daß das Magnesium tatsächlich auf (78) ein Elektron überträgt, wobei sich ein außerordentlich stabiles Radikal-Anion (78a) bildet:



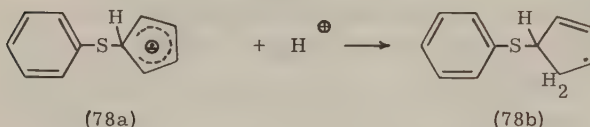
Betrachtet man nur den Cyclopentadienyl-Rest, so läßt sich (78a) in sechs mesomeren Grenzformen ausdrücken.



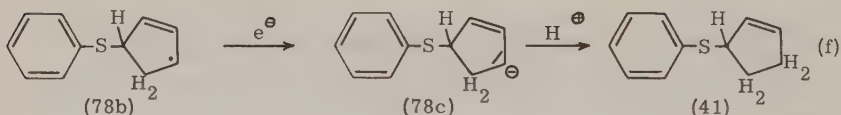
Dieses Radikalanion muß, wie bereits erwähnt, außerordentlich stabil sein, denn anstatt als solches oder nach weiterer Elektronenaufnahme als Dianion zu zerfallen nach



blieb es in Lösung, bis es bei der Hydrolyse protoniert wurde:



Die weitere Übertragung eines Elektrons vom Magnesium auf das Radikal (78b) führte zum Anion (78c), welches sich wiederum durch Protonen-Anlagerung stabilisierte:

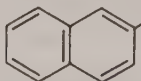


Der Cyclopentadienyl-Rest war also analog einer Birch-Reduktion zur allylischen Struktur in (41) reduziert worden. Die Elektronenaufnahmefähigkeit dieses Moleküls ist damit aber noch nicht beendet. Wie auf S. 38 ff beschrieben, ist (41) einer weiteren Reduktion durch Magnesium zugänglich; während sich jedoch die Cyclopentadienyl-Verbindung (78) nach der Aufnahme des 1. Elektrons (Gl. e) in ein beständiges Radikal-Anion (78a) verwandelte und - ebenso nach dem 2. Reduktionsschritt (Gl. f) - nur zur Anlagerung eines Protons fähig war, stabilisierte sich ihr Reduktionsprodukt [Cyclopenten-(2)-yl]-phenyl-thioäther

(41) nach der weiteren Elektronenaufnahme vom Magnesium durch Zerfall.

Der Reaktionsablauf bedarf als Ganzes noch einer näheren Untersuchung. Falls sich dabei die obige Vorstellung bewahrheiten sollte, so müßte man folgern, daß (78) von Magnesium in THF zwar reduziert, aber nicht gespalten wird. Zugleich wäre dies ein konkreter Beweis dafür, daß die Elektronenübertragung nicht auf den Phenylring stattfindet.

Tabelle 5 Zusammenstellung aller untersuchten Thioäther

I	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ *	-		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ *	++
	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	-		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ **	++
	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{S}$ **	-	III	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ **	++
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \searrow \text{S}$ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2 \nearrow$ CH_3	-		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{Cyclopentene}$	+
	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	-		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	+
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	-	IV	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ **	++
II	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_3$ **	-			-
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-	V	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$	-
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	-
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	+
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Cyclopropyl}$	-	VI	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	+
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	-		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	-
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	-	VII	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	+
	 **	-		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	-

* Der analoge Sauerstoffäther ist spaltbar

** Der analoge Sauerstoffäther ist nicht spaltbar

3. Diskussion der Ergebnisse und des Spaltungsmechanismus

Die beobachteten Daten und Ergebnisse lassen sich nur dann zwanglos interpretieren, wenn man von der Vorstellung eines für alle Ätherspaltungen in der beschriebenen Weise gleichermaßen und in allen Einzelheiten gültigen Mechanismus abrückt. Der Reaktionsablauf ist zwar sicherlich immer im Prinzip derselbe, aber in seinen Details muß man, wie die Erfahrung zeigt, doch erhebliche Unterschiede annehmen.

Die dominierende Rolle unter allen Faktoren, die die Spaltung eines Äthers durch Magnesium in THF beeinflussen, ist seine Reduzierbarkeit. Das Oxidationspotential in THF muß groß genug sein, um vom Magnesium ein Elektron aufnehmen zu können. Der Allyl-phenyl-äther (1) scheint diese Bedingung gerade noch zu erfüllen. Dabei muß man annehmen, daß die Übertragung des Elektrons in das niedrigste, unbesetzte Orbital des Äthermoleküls auf der Allyl-Seite erfolgt. Benzol besitzt von allen aromatischen Kohlenwasserstoffen die geringste Elektronenaffinität ⁴¹⁾; die Anwesenheit einer Alkoxy-Gruppe mit ihrem +M-Effekt setzt die Reduzierbarkeit des Phenylringes weiter herab. Methylsubstitution am Phenylring blieb auf die Spaltbarkeit von (1) ohne Einfluß, die Phenylgruppe selbst war hierzu nicht einmal grundsätzlich nötig (vgl. S. 3). Dagegen wurde durch Einführung einer Methylgruppe in den Allylrest die Spaltbarkeit aufgehoben. Offenbar wurde durch den elektronendrückenden Effekt der Methylgruppe auf den Allylrest die Reduzierbarkeit des Äthermoleküls soweit erniedrigt, daß das Reduktionspotential des Magnesiums nicht mehr ausreicht, um dem Äther ein Elektron aufzuzwingen. Im Gegensatz zur desaktivierenden Methylgruppe hat die Phenylgruppe einen aktivierenden Einfluß auf den Allylrest wegen ihres -M-Effektes. Daher waren auch alle phenylsubstituierten Äther (vgl. S. 2) besonders gut zu spalten.

Während also das Allyl-System - sofern nicht desaktiviert - einer Reduktion durch Magnesium in THF zugänglich ist, reicht dessen Reduk-

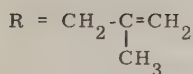
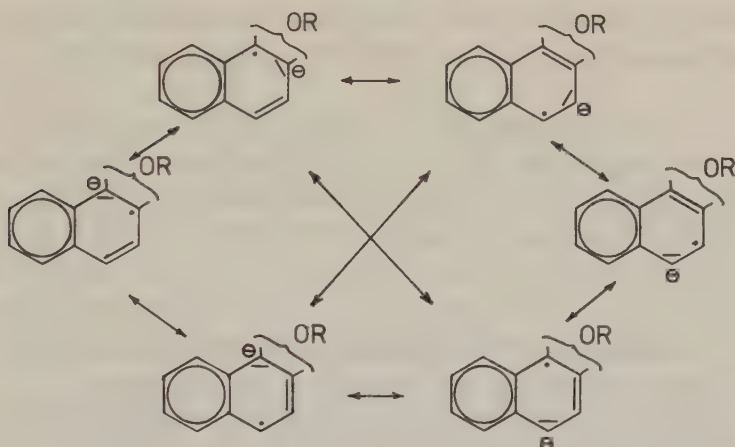
tionspotential nicht mehr aus, um die Phenylgruppe oder die methylsubstituierte Allylgruppe zu reduzieren.

Der Austausch der Phenylgruppe gegen den Naphthylrest macht dagegen eine zusätzliche Differenzierung erforderlich. Im Gegensatz zu Benzol ist vom Naphthalin bekannt, daß es unter bestimmten Bedingungen von Magnesium reduziert wird ⁴²⁾. Allgemein nimmt ja die Elektronenaffinität der Aromaten mit zunehmender Zahl an verbundenen, konjugierten oder kondensierten Ringen stark zu ⁴¹⁾, da der Delokalisierungsbereich für das zusätzliche Elektron wächst. Damit tritt bei den Allylnaphthyl-äthern (vgl. S. 5) mit dem Naphthylrest erstmals eine fundierte Alternative zum Allylrest als Angriffsziel für das Magnesium auf. Wo nun die Elektronenübertragung tatsächlich erfolgt, hängt wahrscheinlich vom Aussehen der Allylgruppe ab. Das Experiment zeigte, daß der Allyl- α -naphthyl-äther (13) und der Allyl- β -naphthyl-äther (15) mit völlig gleichen Geschwindigkeiten und gleichen Ausbeuten gespalten wurden. Da in diesem Fall zwar die Allyl- aber nicht die Naphthylreste identisch sind, darf man annehmen, daß auch hier der Primärangriff des Metalls an der Allylgruppe erfolgt.

Ganz anders wird die Situation jedoch bei den analogen Methallyläthern. Das Experiment zeigte diesmal, daß sowohl der 2-Methylallyl- α -naphthyl-äther als auch der 2-Methyl-allyl- β -naphthyl-äther gespalten wurden, allerdings mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Beide Faktoren, nämlich die Spaltbarkeit und der Geschwindigkeitsunterschied sind für die Feststellung des Angriffsziels von ausschlaggebender Bedeutung. Sie sprechen nämlich übereinstimmend dafür, daß diesmal der Angriff auf die Naphthylgruppe erfolgte.

Wenn zuvor festgestellt wurde, daß die desaktivierte Methallylgruppe keine Elektronen vom Magnesium aufnehmen kann, so gilt dies natürlich ohne Einschränkung auch bei den Methallyl-naphthyl-äthern. Wenn aber trotzdem eine, wenn auch langsame, Spaltung eintritt, so ist dies nur

noch durch die Annahme zu erklären, daß das Magnesium jetzt den Naphthylrest angegriffen hat, wobei das entstandene mesomeriestabilisierte Radikal-Anion durch folgende Grenzstrukturen - ohne Berücksichtigung des Sauerstoffs und des zweiten Ringes - beschrieben wird:



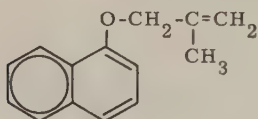
Der weitere Weg dieses Radikal-Anions zu den beiden anionischen Bruchstücken bleibt vorläufig noch offen.

Die Vorstellung eines Angriffs am Aromaten wird untermauert durch die Tatsache, daß der α -Äther deutlich langsamer gespalten wird als der β -Äther.

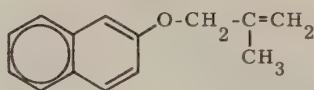
Die Stabilität der entstehenden Naphtholat-Anionen hat naturgemäß keinen Einfluß auf die Bildungstendenz des Radikal-Anions; in diesem Fall ver-

halten sich Bildungstendenz und Stabilität sogar umgekehrt, was auch leicht verständlich ist.

Im unsubstituierten Naphthalin ist der aromatische Charakter völlig symmetrisch über beide Ringe verteilt. Diese Symmetrie geht verloren, wenn ein Ring substituiert wird, wie es beispielsweise bei den vorliegenden Methallyl-naphthyläthern der Fall ist. Der unsubstituierte Ring wird benzolähnlicher, der substituierte Ring dienähnlicher. Unter diesem Gesichtspunkt schreibt man die Formeln der beiden Äther zweckmäßigerweise

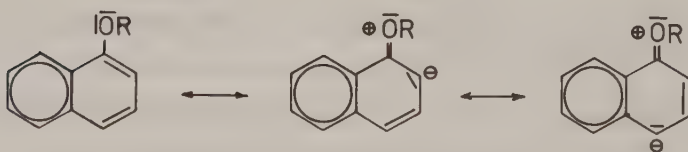


(14)

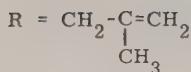


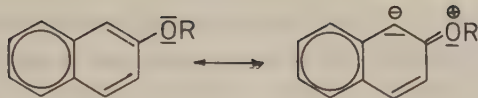
(16)

Die freien Elektronenpaare der Brücken-Sauerstoffatome stehen mit dem π -Elektronensystem des Aromaten in Wechselwirkung und erhöhen somit die Elektronendichte im Kern. Berücksichtigt man in erster Linie nur die dienähnliche Seite des Aromaten, so erkennt man, daß im Falle des α -Äthers die Sauerstoff-Elektronen einen größeren Bereich zur Delokalisierung zur Verfügung haben (14a) als im Falle des β -Äthers (16a).

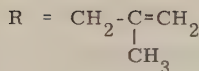


(14a)





(16a)



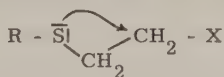
Im Falle des α -Äthers sind zwei zwitterionische, mesomere Grenzstrukturen im substituierten Ring möglich, beim β -Äther jedoch nur eine. Für die Bildungstendenz der Radikalanionen bedeutet dies, daß der α -Äther eine höhere Elektronendichte im Naphthylrest besitzt als der β -Äther und damit der Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons mehr Widerstand entgegensetzt als jener. Insgesamt aber erfolgt die reduktive Spaltung über den Naphthylrest langsamer als über den Allylrest.

Bei den Thioäthern hingegen treten vollkommen neue Gesichtspunkte auf. Hierzu vergleicht man zweckmäßigerweise die beiden analogen Modell-Äther (1) und (17). Beim Allyl-phenyl-thioäther (17) ist mit dem Schwefel ein Brückenatom eingeführt, das auf Grund seines gegenüber Sauerstoff anders gearteten Charakters das gesamte Molekül und damit dessen Reaktivität anders beeinflusst.

Als Element der zweiten Achterperiode verfügt der Schwefel über unbesetzte 3d-Orbitale. Jedoch erweist sich die Vermutung, die Elektronenaufnahme könne über das unterste, leere 3d-Orbital erfolgen, als nicht stichhaltig. Es wäre dann nämlich nicht zu verstehen, warum nicht auch Thioäther ohne direkt am Schwefel gebundene Phenylgruppe oder die Formaldehyd-mercaptale gespalten wurden. Es muß vielmehr ein spezieller Einfluß der Thiophenyl-Gruppe auf die Energie des Thioäthers vermutet werden.

Der rein induktive Effekt, den die Thiophenylgruppe auf das erste Kohlenstoffatom des Allylrestes und in abgeschwächter Form auch auf das zweite und damit auf die Doppelbindung ausübt, kann unberücksichtigt bleiben. Beim Sauerstoffäther ist dieser -I-Effekt nämlich größer: da die p-Orbitale des Sauerstoffatoms aus sterischen Gründen mit den π -Orbitalen des benachbarten Ring-Kohlenstoffs besser überlappen können als die p-Orbitale des größeren Schwefelatoms, sind die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs stärker an der Ring-Mesomerie beteiligt als die des Schwefels. Dies hat naturgemäß eine stärkere Positivierung des darüber hinaus auch noch elektronegativen Sauerstoffatoms gegenüber dem Schwefelatom und damit eine stärker ziehende Wirkung auf die Allylgruppe beim Sauerstoffäther zur Folge.

Das im Vergleich zu Sauerstoff größere Schwefelatom besitzt eine leichter deformierbare Elektronenhülle; dies bedeutet eine erhöhte Nucleophilie. In der Tat übt der Schwefel eine starke nucleophile Wirkung auf das β -ständige C-Atom aus. Die extrem hohe Hydrolyse-Geschwindigkeit von β -Halogen-Thioäthern der Form (79) ist seit langem



R = Äthyl, Phenyl

X = Cl, Br

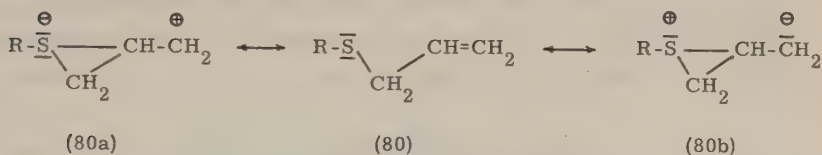
(79)

bekannt. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß die allylische Doppelbindung in starker Wechselwirkung mit dem Schwefelatom steht, wie man UV-spektroskopisch nachweisen konnte ⁴³⁾. Aber dieser Effekt wirkt einer Aktivierung der Doppelbindung gerade entgegen, denn er vergrößert die Elektronendichte im Allyl-System, während ein ähnlicher Einfluß bei den Sauerstoffäthern nicht feststellbar ist ⁴³⁾.

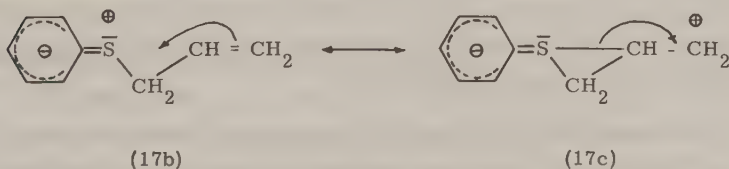
Auf Grund dieser Effekte mußte man eigentlich bei den Thioäthern eine gegenüber den Sauerstoffäthern erschwerte Spaltbarkeit vorfinden. Dieser Widerspruch löst sich jedoch sofort auf, wenn man die Möglichkeit des Schwefelatoms berücksichtigt, über seine leeren 3d-Orbitale Elek-

tronen aufzunehmen.

Bei einem Thioäther der Form (80) mit $R = \text{Alkyl}$ wird eine Wechselwirkung der allylischen Doppelbindung nach (80a) gegenüber (80b) kaum

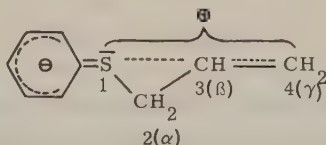


eine Rolle spielen. Die Grenzstruktur (80b) verliert dagegen erheblich an Bedeutung, wenn man vom Alkyl- zum Phenyl-Thioäther mit $R = \text{Phenyl}$ übergeht. So sinkt beispielsweise die Hydrolysegeschwindigkeit von Äthyl-(β -chloräthyl)-sulfid (79, $R = \text{Äthyl}$) beim Übergang zu β -Chloräthyl-phenyl-sulfid (79, $R = \text{Phenyl}$) um rund das Hundertfache ab ⁴⁴⁾; die Einführung elektronenziehender Nitrogruppen in den Kern verringert diese nochmal um das 50-fache ⁴⁵⁾. Als Grund hierfür muß man, wie bereits erwähnt, eine erhebliche positive Partialladung am Schwefelatom annehmen, was mit einer entsprechenden Verringerung der Elektronendichte und damit gleichzeitig der Nucleophilie einhergeht. Beim Allyl-phenyl-thioäther hat demnach auch die mesomere Grenzstruktur (17b) eine reelle Bedeutung. Dann aber ist es durchaus denk-



bar, daß das derart positivierte Schwefelatom unter Ausbildung einer $p\pi - d\pi$ -Rücknahmebindung mit der allylischen Doppelbindung in Wechselwirkung tritt, was durch die Grenzform (17c) zum Ausdruck gebracht wird. Eine analoge Orbitalüberlappung von C-Atomen in 1- bzw. 3-

Stellung ist als "Homoallyl-Resonanz" bekannt ⁴⁶⁾. Eine quasi Homoallyl-Resonanz (17b) $\longleftrightarrow$ (17c) bietet der positiven Ladung die Möglichkeit, sich über das gesamte Molekül zu verteilen. Insgesamt gesehen ist also bei einem Thioäther der Form (17) der Phenylrest permanent negativiert, der Allylrest zusammen mit dem Schwefel permanent positiviert, in unserem Falle "aktiviert".



(17d)

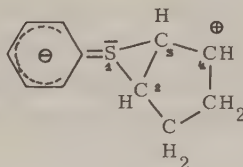
Macht man diese Form des Moleküls als "reaktionsbereiten Zustand" für die Elektronenaufnahme, d. h. für die "Bildungstendenz des Radikal-Anions" verantwortlich, so lassen sich alle beobachteten Reaktionsweisen der Thioäther weitgehend zwanglos deuten.

- a) Das Fehlen der Phenylgruppe am Schwefel macht die Ausbildung der Molekülform (17d) unmöglich. Somit bleiben nur die zuvor erwähnten Einflüsse auf die Allylgruppe wirksam. Die Spaltbarkeit solcher Thioäther muß gegenüber analogen Sauerstoffäthern verringert sein, was am Beispiel Allyl-methyl-äther und Allyl-methyl-thioäther beobachtet wurde. Im übrigen war ja kein einziger Thioäther ohne Phenyl-S-Gruppierung spaltbar. (Vgl. Gruppe I in Tab. 5).
- b) Thioäther ohne β, γ-ständige Doppelbindung können die Molekülform (17d) natürlich auch nicht ausbilden. Man erkennt, daß die Stabilität eines später abgehenden Carbanions für die Ausbildung des reaktionsbereiten Zustandes theoretisch völlig unerheblich ist; tatsächlich ist aber wegen der hierfür geforderten β, γ-ständigen Doppelbindung die spätere Resonanz-Stabilisierung des Carbanions zwangsläufig präformiert. Thioäther der Gruppe II in Tabelle 5 waren daher durchwegs nicht spaltbar.

c) Thioäther mit methylsubstituiertem Allylrest müssen unter dem Gesichtspunkt der Form (17d) differenzierter betrachtet werden als bisher. Eine Methylgruppe am β -C-Atom übt keinen direkten, starken Einfluß auf die positive Ladung aus, da diese mit Schwergewicht auf den Atomen 1 und 4 verteilt ist. Der elektronendrückende Effekt setzt jedoch insgesamt die Reduzierbarkeit des Allylrestes herab: (18) reagiert 3 x langsamer als (17).

Methylsubstitution am γ -C-Atom übt jedoch neben einem desaktivierenden Einfluß auf die Allylgruppe wegen des +I-Effektes einen stabilisierenden Einfluß auf die Grenzform (17c) im besonderen und damit auf (17d) im allgemeinen aus, da es die 4-Position in (17c) in ein sekundäres Carboniumion verwandelt. (35) reagiert nur 2x langsamer als (17).

Im [Cyclopenten-(2)-yl]-phenyl-thioäther liegt zwar auch ein γ -substituierter Allylrest vor. Infolge der durch den Fünfring vorgegebenen

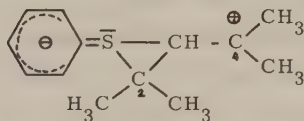


(41b)

Winkelverhältnisse ist aber eine 1,3-Überlappung nicht im selben Ausmaß wie bei der offenkettigen Form (17c) möglich, so daß der Grenzform (41b) wahrscheinlich weniger mesomeres Gewicht zukommt. Dem stabilisierenden Einfluß des Alkylsubstituenten am C_4 steht zudem der zweifache +I-Effekt an C_2 und C_4 gegenüber. Die Reaktionsgeschwindigkeit von (41) war gegenüber (17) deutlich verlangsamt.

Ein besonders interessantes Beispiel ist der 4-fach methylsubstituierte Allylrest im 1,1,3,3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäther (43). Die

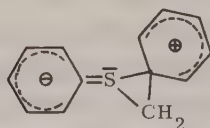
Grenzform (43b) dürfte hier nämlich ein erhöhtes mesomeres Gewicht



(43b)

besitzen. Zum einen ist die positive Ladung am C_4 durch die Anwesenheit zweier Methylgruppen stabilisiert, zum anderen ist die Bildung des Dreiringes begünstigt durch die zwei Methylgruppen am C_2 ("gem. - Dialkyl-Effekt"), da nach Thorpe und Ingold die Anwesenheit geminaler, voluminöser Substituenten am Dreiring die Ringspannung erniedrigt⁴⁷⁾. Allerdings muß auch hier wieder berücksichtigt werden, daß der +I -Effekt der zwei Methylgruppen am C_4 und - wenigleich abgeschwächt - auch der zwei Methylgruppen am C_2 die Elektronenaufnahme erschwert. Ein direkter Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von (43) und (17) ist wegen der bei (43) auftretenden Wurtzkupplung nicht möglich, jedoch darf man unter Berücksichtigung dieser Nebenreaktion vermuten, daß (43) langsamer gespalten wird als (17) (s. Gruppe III in Tab. 5).

d) Der Benzylrest (Gruppe IV in Tab. 5) läßt sich ebenso wie der Allylrest aktivieren. Dabei hat die Form (49b) ein besonderes mesomeres Gewicht, da die positive Ladung im zweiten Ring delokalisiert



(49b)

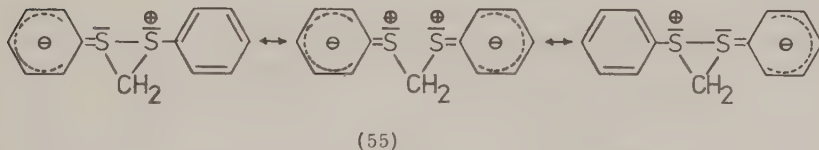
ist. (49) wird ebenso schnell gespalten wie (17).

e) Bei den Formaldehyd-thioacetalen kam das Dithian wegen des Fehlens der Phenylgruppe am Schwefel ohnehin nicht in Betracht, gespalten zu werden. Beim Methyl-phenyl-thioacetal kann zwar das Schwefelatom 2 die positive Ladung vom S_1 übernehmen; das aktivierte Molekül wird dadurch mit zwei Grenzformen beschrieben, welchen ein Sulfonium-Charakter zukommt (54a) und (54b):



Offenbar ist aber das Magnesium gar nicht in der Lage, unter den Bedingungen dieser Ätherspaltungen ein Elektron in das niedrigste 3d-Orbital des Schwefels abzugeben; möglicherweise ist der abschirmende Effekt des verbliebenen freien Elektronenpaares noch zu hoch.

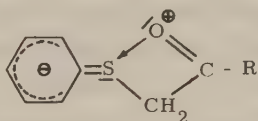
Beim Diphenyl-thioacetal (55) ist wegen der Molekülsymmetrie eine Polarisierung in der bisher beschriebenen Weise und damit eine Aktivie-



rung zur Elektronenaufnahme nicht möglich.

f) Bei den β -Carbonyl-Thioäthern kann ein Einfluß der Thiophenylgruppe in der Form, wie er sich auf den Allyl- bzw. Benzylrest als Aktivierung bemerkbar macht, nicht ohne weiteres diskutiert werden. Die Ausbildung einer Homoallylresonanz ist mit Sicherheit nicht mög-

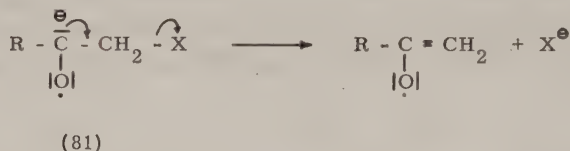
lich; allenfalls mag eine gewisse Beziehung zwischen dem positivierten Schwefelatom und dem Carbonyl-Sauerstoff vorhanden sein,



die aber kaum zur Aktivierung des Moleküls beitragen dürfte.

Man kann im Gegenteil annehmen, daß die Elektronenübertragung ohne Zutun der Thiophenylgruppe geschieht, daß es sich also um eine Reduktion der Carbonylgruppe handelt, wie sie bei Ketonen und Estern mit Alkalimetallen bestens bekannt ist (Dimerisierung von Ketonen, Bouveault - Blanc - Reduktion, Acyloin-Kondensation). Daß eine Elektronenübertragung auf Carbonylgruppen prinzipiell auch vom Magnesium her möglich ist, zeigt die bekannte Reduktion von Ketonen mit Magnesium-amalgam in protonenfreien Lösungsmitteln zu Glykolen.

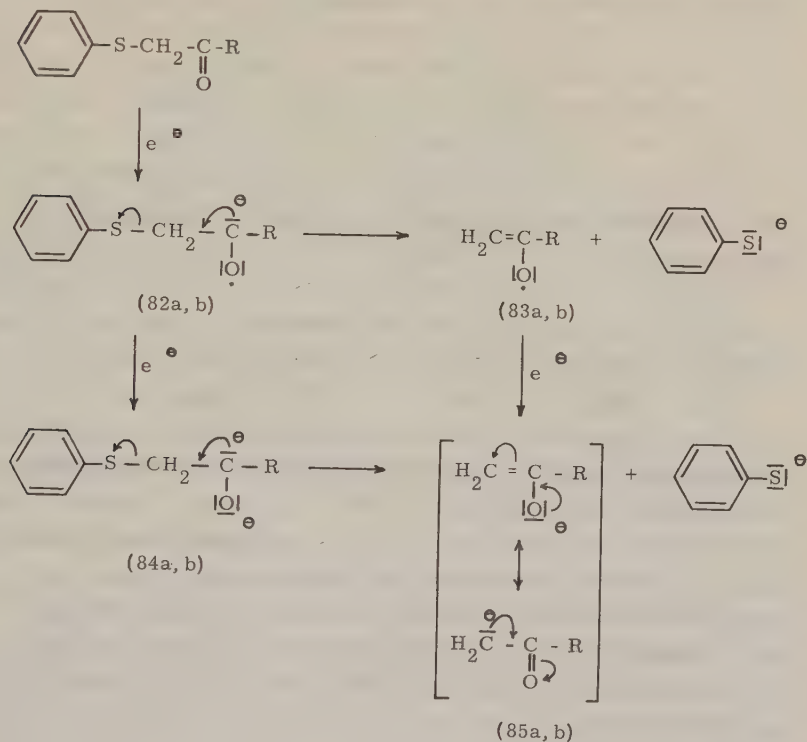
Ist in β -Stellung zur Carbonylgruppe ein nucleophil leicht verdrängbarer Rest X vorhanden, so kann ein Radikal-Anion der Form (81) bei Abwesenheit einer Protonquelle nicht nur in einer intermolekularen Reaktion dimerisieren, sondern auch bevorzugt in einer intramolekularen Reaktion sich seiner Ladung durch Eliminierung der Gruppe $X^\ominus$ entledigen:



Eine solche Eliminierung ist sogar aus der γ -Stellung unter Ausbildung eines Dreiringes beobachtet worden ⁴⁸⁾.

Unter diesem Gesichtspunkt erscheint es durchaus sinnvoll, die Spaltung des Thiophenylacetons (57) und des Carbäthoxymethyl-phenyl-thioäthers

(58) durch Magnesium als eine primäre Reduktion der Carbonylgruppe zu verstehen, an die sich eine Eliminierung des Thiophenolat-Restes anschließt. Ob die Eliminierung auf der Stufe des Radikal-Anions erfolgt (82a, b) $\longrightarrow$ (83a, b) oder auf der Stufe

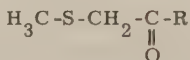


a) $\text{R} = \text{CH}_3$

b) $\text{R} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

des Dianions (84a, b) $\longrightarrow$ (85a, b), läßt sich allerdings nicht mit Bestimmtheit sagen. Der gesamte Vorgang ist dem der Reduktion des Allylrestes völlig analog; hier wird lediglich vorausgesetzt, daß die

Carbonylgruppe auf Grund ihrer besonders leichten Reduzierbarkeit keiner besonderen Aktivierung durch den Thiophenylrest bedarf. Diese Annahme wäre bestätigt, wenn es gelänge, die durch Austausch der Phenylthio-Gruppe gegen die Methylthio- oder Methoxy-Gruppe entstandenen Äther (86) bzw. (87) mit Magnesium in THF zu spalten.

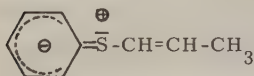


(86)

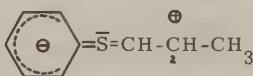


(87)

Der Einfluß der Thiophenylgruppe auf die vinyliche Doppelbindung ist dagegen unmittelbar:



(23b)



(23c)

Zwischen dem Schwefelatom und der Vinylgruppe ist direkte Allylresonanz möglich [(23b) $\longrightarrow$ (23c)].

Die schlechtere Spaltbarkeit von (23) läßt sich demnach nicht mit einer geringeren Aktivierungsmöglichkeit der Abgangsgruppe erklären; insbesondere ist dann nicht zu verstehen, warum der 2,2-Dimethylvinylphenyl-thioäther (24) nicht gespalten wird. Die Anwesenheit einer zweiten Methylgruppe am C₂ der Grenzstruktur (23c) muß die dort befindliche Ladung stabilisieren.

Vor weitergehenden Überlegungen in dieser Richtung sollte daher zunächst überprüft werden, ob die Elektronenübertragung hier überhaupt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Man könnte sich nämlich vorstellen, daß ein aus (23) gebildetes Radikal-Anion bzw. Dianion wegen einer verringerten Bildungstendenz des Vinyl-Anions langsamer zerfällt als die Elektronenaufnahme erfolgt.

Eine zu geringe Bildungstendenz des Carbanions könnte auch beim Homallyl-phenyl-thioäther (28) die Spaltung verhindert haben, wenngleich die Aktivierung der γ, δ -ständigen Doppelbindung durch den Schwefel unter Ausbildung eines Vierringes nicht ausgeschlossen erscheint ⁴⁹⁾.

Die Elektronenübertragung vom Metall auf diejenige Seite des Thioäthers, die bei der Spaltung als Carbanion abgetrennt wird, ist bei dem Mechanismus, wie er vorstehend postuliert wurde, Voraussetzung und logische Folge zugleich. Die Reduzierbarkeit solcher Verbindungen unter den Bedingungen dieser Arbeit hängt somit im wesentlichen davon ab, inwieweit das Molekül an der fraglichen Seite zu einer Elektronenablösung aus der Metalloberfläche befähigt ist. Über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Oxydationspotential von Thioäthern gibt es in der Literatur leider noch kaum Hinweise. In einer Arbeit über die polarographische Reduktion von Thioäthern in DMF hat R. Gerdil ⁵⁰⁾ die Halbwellenpotentiale einer Vielzahl von organischen Sulfiden der Form C_6H_5-S-R bestimmt, die z.T. auch in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden. Diese Werte lassen zwar keinen Schluß auf die Spaltbarkeit eines Thioäthers zu; es wird jedoch festgestellt, daß der polare Effekt der Gruppe R die Höhe des Halbwellenpotentials bestimmt.

Daneben gibt es noch direkte Beweise für die leichtere Reduzierbarkeit der Allylgruppe gegenüber dem Benzolkern. So gibt 4-Allylphenol unter den Bedingungen der Birch-Reduktion 4-Propylphenol ⁵¹⁾; die vom Benzolkern isolierte $-O-CH_2-CH=CH_2$ -Gruppierung im 7-Oxabenzonornadien wird durch Kalium in THF zum Radikal-Anion reduziert ⁵²⁾.

Eine Aussage darüber, ob der Zerfall des Thioäthers aus einem Radikal-Anion oder aus einem Dianion heraus erfolgt, ist aber nach wie vor kaum möglich. Man darf zwar annehmen, daß nach der ersten Elektronenaufnahme der Übergang eines zweiten Elektrons nunmehr auf ein Radikal-Anion enorm erschwert ist und mit zunehmender Alkylsubstitution -

Nun deutet aber das Verhalten des Tetramethylallyl-phenyl-thioäthers (43) stark darauf hin, daß die Allylgruppe als Radikal abgespalten wird, also die Spaltung dort aus dem Radikal-Anion ($R = CH_3$) heraus erfolgt. Dies ist verständlich, da der hohe Substitutionsgrad, vor allem die beiden Methylgruppen am C_3 , die Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons unter Bildung eines Dianions mit einer tertiär-carbanionischen Grenzform fast unmöglich erscheinen läßt.

Dieses Hemmnis ist beim unsubstituierten Allyl-phenyl-thioäther (17) ($R = H$) nicht vorhanden und ebensowenig beim 2-Methylallyl-phenyl-thioäther (18). Eine nachfolgende Reduktion zum Dianion scheint hier eher noch im Bereich des Möglichen zu liegen und muß daher unbedingt diskutiert werden.

Inwieweit bei den übrigen untersuchten Thioäthern die Spaltung über den Weg des Radikal-Anions bzw. Dianions verläuft, läßt sich an Hand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse noch schwerer abschätzen als in den beiden Extremfällen (17) und (43). Ohne die Ergebnisse neuer, geeigneter Versuche sind daher weitere Überlegungen zum Mechanismus des eigentlichen Spaltungsvorganges kaum noch von Gewinn.

EXPERIMENTELLER TEIL

4. Allgemeines

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Stickstoff (Verunreinigungen: 5 ppm Sauerstoff und 10 ppm Wasser) durchgeführt, der sicherheitshalber nochmals an BTS-Katalysator und an Molekularsieb 4 Å nachgereinigt worden war.

Die Lösungsmittel Diäthyläther und Tetrahydrofuran wurden durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid (bas., Akt. o) gereinigt ⁵³⁾, durch Rückfluß über metallischem Natrium getrocknet und über Natriumalanat aufbewahrt. Zur Spaltung wurden, soweit nicht anders angegeben, Magnesiumspäne nach Grignard (99,5 %) der Fa. E. Merck, Darmstadt, verwendet.

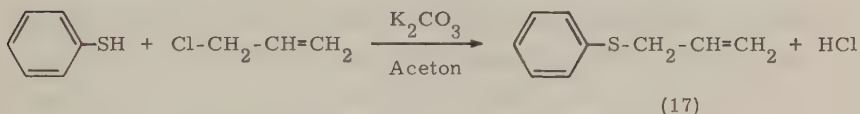
Zur Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren diente ein C-60-H -Gerät der Firma JEOL, Japan. Die gaschromatographischen Routine-Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Fraktometers F-20 durchgeführt, das mit einem Zusatzgerät zur Temperaturprogrammierung ausgerüstet war. Zur präparativen Gaschromatographie verwendete man einen Hupe APG 402.

Die Darstellung der nichtspaltbaren Thio- und Sauerstoffäther erfolgte, soweit diese nicht im Handel befindlich, nach einschlägigen Literaturvorschriften oder analog zu diesen. Sie sind, ebenso wie die Versuche zu ihrer Spaltung, im folgenden nicht mehr beschrieben.

5. Untersuchungen mit Allyl-phenyl-thioäther und
2-Methylallyl-phenyl-thioäther

5.1. Darstellung von Allyl-phenyl-thioäther (17)

Die Darstellung dieses Thioäthers - wie auch einer Reihe anderer - geschah analog einer von O. Schales⁵⁴⁾ gegebenen Vorschrift aus Thiophenol und dem entsprechenden Allylhalogenid in Aceton in Gegenwart von Kaliumcarbonat:



Zu einer heftig turbinierten Suspension von 150 g Kaliumcarbonat in 300 ml Aceton wurde zunächst eine Lösung von 110,2 g (1 Mol) frisch destilliertem Thiophenol in 50 ml Aceton und dann eine Lösung von 100 g (1,3 Mol) destilliertem Allylchlorid in 50 ml Aceton gegeben. Das Gemisch erwärmte sich innerhalb weniger Minuten von selbst bis zum Sieden. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde noch sechs Stunden lang zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit soviel Wasser versetzt, bis sich alles ausgefallene Kaliumchlorid und das unverbrauchte Kaliumcarbonat aufgelöst hatten. Man erhielt zwei fast farblose Phasen, deren obere im Scheidetrichter abgetrennt wurde. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 200 ml Diäthyläther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden zur Entfernung unverbrauchten Thiophenols dreimal mit je 100 ml 2n Natronlauge ausgeschüttelt; dann wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer hinterblieben 145,7 g hellgelbes Öl (97 % Rohausbeute).

Die weitere Reinigung erfolgte durch Destillation unter Stickstoff im Wasserstrahlvakuum über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne. Ölbadtemperatur: 130-135°.

Ausbeute: 101,0 g (67,2 % d. Theorie); farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 99,5°/14 Torr (Lit. ¹⁴) Kp.: 104-106°/25 Torr;
215-218°/720 Torr).
 n_D^{20} 1,5764 (Lit. ⁵⁶) n_D^{20} 1,5755).

Reinheit: > 99,5 % (GC)

¹H-NMR-Spektrum: siehe Abb.1 (S.7)

Analyse: C₉H₁₀S; C ber. 72,05 %, gef. 72,43 %; H ber. 6,70 %, gef. 6,62 %; S ber. 21,34 %, gef. 21,55 %.

5.2. Spaltung von Allyl-phenyl-thioäther (17) ⁸⁾

Die zu den Ätherspaltungen verwendete Apparatur bestand aus einem 50 ml-Zweihalskölbchen mit kurzem Rückflußkühler, der über ein mit seitlichem Hahn versehenes Zwischenstück mit einem Hg-Rückschlagventil verbunden war. Zur Entfernung von Luft und Feuchtigkeit wurde die Apparatur vor Gebrauch wiederholt evakuiert und mit Stickstoff geflutet und schließlich im Vakuum mit fächelnder Bunsenflamme ausgeheizt. Die Beheizung erfolgte mit einem Ölbad; das Reaktionsgemisch wurde mittels eines Magnetrührers in Bewegung gehalten.

Zur Spaltung wurden 3,005 g (20 mMol) Allyl-phenyl-thioäther (17) in 25 ml absolutem THF gelöst und in der mit Stickstoff gefüllten Apparatur über 1 g (~40 mg-Atom) Magnesiumspänen unter langsamem Rühren zum Sieden erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch zu sieden begonnen hatte, wurden 0,1 ml Äthylenbromid als Aktivierungsmittel hinzugefügt. Rund fünf Minuten später begann eine deutliche Dunkelfärbung;

nach weiteren fünf Minuten war der Kolbeninhalt kaffeeschwarz. Zu diesem Zeitpunkt war der Gilman-Test ¹⁰⁾ bereits positiv.

Genau zwei Stunden nach der Äthylenbromid-Zugabe wurde die Reaktion abgebrochen und der Kolbeninhalt auf etwa 0° abgekühlt. Zur Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums der metallorganischen Lösung (s. Abb. 2, S. 8) wurden mit Hilfe einer gasdichten Spritze 0,4 ml der klaren Lösung entnommen und unter Stickstoff in ein NMR-Röhrchen überführt. Die Probe wurde nach der Aufnahme wieder in das Kölbchen zurückgespült.

Zur Carboxylierung wurde das Reaktionsgut mit einer Methanol-Trockeneis-Mischung auf -78° abgekühlt und unter heftigem Rühren rasch mit trockenem, gepulvertem festem Kohlendioxid in kleinen Portionen versetzt. Dann ließ man langsam auf Raumtemperatur auftauen und erwärmte schließlich mit dem Föhn noch etwas darüber hinaus.

Zur Hydrolyse versetzte man die carboxylierte Lösung sehr langsam tropfenweise mit einer berechneten Menge verdünnter Salzsäure (8 ml konz. HCl auf 25 ml aufgefüllt) unter langsamem Rühren; am Schluß hatte man zwei farblose, wasserklare Phasen vorliegen.

Der Kolbeninhalt wurde dann in einen 100 ml-Scheidetrichter überführt, wo man die organische Phase abtrennte. Die wäßrige Phase wurde noch dreimal mit je 25 ml Diäthyläther ausgeschüttelt, die organischen Phasen wurden vereinigt.

Um die entstandene Carbonsäure herauszulösen, extrahierte man die Ätherlösung zweimal mit je 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (Bicarbonat-Auszug). Anschließend schüttelte man zweimal mit je 25 ml 2n Natronlauge aus, um das entstandene Thiophenol herauszulösen (NaOH-Auszug). Die so behandelte Ätherphase wurde schließlich neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Bicarbonat- und NaOH-Auszug wurden mit verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert. Dann wurde jeweils dreimal mit je 40 ml Diäthyläther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit Magnesiumsulfat ge-

trocknet. Nach eintägigem Stehen wurde vom Trockenmittel durch Glaswolle abfiltriert und mit absolutem Diäthyläther möglichst quantitativ nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde dann am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 60-65⁰ abgezogen. Um eine weitestgehende Entfernung des Äthers zu gewährleisten, wurde gegen Ende Vakuum angelegt. Man erhielt dabei folgende Rohausbeuten (bezogen auf das Ausgangsmaterial):

0,75 g (25,0 %) Neutralsubstanzen (nach dem ¹H-NMR-Spektrum überwiegend Ausgangsverbindung neben deutlichen Mengen neuen, nicht identifizierten Materials).

1,15 g (66,8 %) praktisch reine Vinyllessigsäure (¹H-NMR) und

1,56 g (70,9 %) sehr sauberes Thiophenol (¹H-NMR).

Nach 24 Stunden Rückfluß unter sonst gleichen Bedingungen erhielt man:

0,60 g (20,1 %) Neutralsubstanzen; Ausgangsverbindung mit etwas Diphenyldisulfid * und erheblichen Mengen neuen, nicht identifizierten Materials (vgl. Abb. 3, S. 9).

1,37 g (79,7 %) Gesamtsäure (Vinyllessigsäure und trans-Crotonsäure im Verhältnis 3 : 1 ; etwas verunreinigt) und

1,35 g (61,2 %) Thiophenol (sehr sauber).

5.3. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Spaltungs- geschwindigkeit von der Magnesiummenge

In den folgenden Versuchen wurden stets 3,005 g (20 mMol) Allylphenyl-thioäther (17) in 25 ml THF (mit 0,1 ml Äthylenbromid) ge-

* Diphenyldisulfid entsteht in geringen Mengen beim alkalischen Ausschütteln von Thiophenol an der Luft.

nau 60 Minuten über wechselnden Mengen Magnesium am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde jeweils sofort abgekühlt und carboxyliert. Vom unverbrauchten Magnesium wurde vor der sauren Hydrolyse zwecks Rückwaage des Metalls durch einen mit Glaswolle verschlossenen kleinen Trichter abfiltriert und sorgfältig mit trockenem THF nachgewaschen. Auf Auswaage und Untersuchung der Bicarbonat- bzw. NaOH-Auszüge wurde verzichtet.

Es wurden zurückgewonnen bei der Reaktion mit

10 mg-Atom Magnesium-Spänen^{*}:

2,302 g (76,6 %) Neutralsubstanzen (prakt. reines Ausgangsmaterial);
dies entspricht einer Spaltung von 23,4 %,
0,092 g Magnesium ($\cong$ 25,2 % Verbrauch^{**}).

20 mg-Atom Magnesium-Spänen:

1,746 g (58,1 %) Neutralsubstanzen (sauberes Ausgangsmaterial);
entspricht einer Spaltung von 41,9 %,
0,239 g Magnesium ($\cong$ 45,1 % Verbrauch).

40 mg-Atom Magnesium-Spänen:

1,118 g (37,2 %) Neutralsubstanzen (ganz schwach verunreinigtes
Ausgangsmaterial); entspricht einer Spaltung von 62,8 %,
0,621 g Magnesium ($\cong$ 66,6 % Verbrauch).

60 mg-Atom Magnesium-Spänen:

0,820 g (27,3 %) Neutralsubstanzen (wenig verunreinigtes Ausgangs-
material); entspricht einer Spaltung von 72,7 %,
1,055 g Magnesium ($\cong$ 77,3 % Verbrauch).

* Bezogen von der Fa. E. Merck, Darmstadt.

** Bei diesem, wie auch bei allen folgenden Werten ist berücksichtigt, daß 0,1 ml Äthylenbromid 0,028 g Magnesium verbraucht.

80 mg-Atom Magnesium-Spänen:

0,766 g (25,5 %) Neutralsubstanzen (Ausgangsmaterial; neben Spuren von THF etwa 6-10 % andere Verunreinigungen); entspricht einer Spaltung von 74,5 %,
1,450 g Magnesium ($\hat{=}$ 77,5 % Verbrauch).

100 mg-Atom Magnesium-Spänen:

0,767 g (25,5 %) Neutralsubstanzen (schwach verunreinigtes Ausgangsmaterial); entspricht einer Spaltung von 74,5 %,
2,016 g Magnesium ($\hat{=}$ 79,5 % Verbrauch).

10 mg-Atom Magnesium-Gries^{*} :

1,974 g (65,7 %) Neutralsubstanzen (sauberes Ausgangsmaterial); entspricht einer Spaltung von 34,3 %,
0,037 g Magnesium ($\hat{=}$ 36,5 % Verbrauch).

100 mg-Atom Magnesium-Gries:

0,691 g (23,0 %) Neutralsubstanzen (kaum verunreinigtes Ausgangsmaterial); entspricht 77,0 % Spaltung,
2,030 g Magnesium ($\hat{=}$ 76,8 % Verbrauch).

5.4. Spaltung von Allyl-phenyl-thioäther (17)
mit dreifach sublimiertem Magnesium

3,005 g (20 mMol) des Thioäthers (17) wurden mit 1,0 g (40 mg-Atom) Magnesiumspänen (dreifach sublimiert)^{**} wie üblich zur Reak-

* Es handelt sich hierbei um dasselbe Material wie bei den Spänen, lediglich fein gekörnt; Teilchendurchmesser 0,15 - 0,25 mm (gesiebt).

** Bezogen von der Dow Chemicals Corp., Midland/Mich., USA.

tion gebracht. Im Gegensatz zu den Spaltungen mit 99,5 % reinem Magnesium blieb diesmal eine Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches aus. Nach 60 Minuten Rückfluß wurde die Reaktion abgebrochen, die wasserklare Lösung rasch abgekühlt, carboxyliert und noch im Reaktionsgefäß sauer hydrolysiert. Man isolierte:

- 0,671 g (22,2 %) Neutralsubstanzen (sehr sauberes Ausgangsmaterial);
entspricht einer Spaltung von 77,8 %;
1,130 g (65,6 %) reine Vinylelessigsäure und
1,540 g (69,9 %) Thiophenol (sehr sauber).

5.5. Konkurrenz-Spaltung eines äquimolaren Gemisches von
Allyl-phenyl-äther (1) und Allyl-phenyl-thioäther (17)

1,342 g (10 mMol) Allyl-phenyl-äther (1) und 1,500 g (10 mMol) Allyl-phenyl-thioäther (17) wurden in 25 ml THF solange mit 0,243 g (10 mg-Atom) Magnesiumspänen (dreifach sublimiert) am Rückfluß erhitzt *, bis alles Metall verschwunden war. Das farblose Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten sauer hydrolysiert, die organische Phase zur Entfernung von Thiophenol mit 2n-Natronlauge ausgeschüttelt und die so erhaltene Neutralphase über Magnesiumsulfat getrocknet. Berücksichtigt man, daß die 0,1 ml Äthylenbromid 0,028 g (1,160 mg-Atom) Magnesium verbraucht hatten, so verblieben noch 0,215 g (8,840 mg-Atom) Metall zur Spaltung des Äthergemisches. Entsprechend enthielten die Neutralsubstanzen 11,160 mMol unverbrauchtes Äthergemisch. Nach Auskunft des ^1H -NMR-Spektrums lagen dabei der Allyl-phenyl-äther (1) und der Allyl-phenyl-thioäther (17) im Molverhältnis 1 : 0,552 vor. Eine einfache Verhältnisrechnung ergibt dann,

* (Äthylenbromid als Starter)

daß in der gleichen Zeit unter gleichen Bedingungen 2,809 mMol Allyl-phenyl-äther gegenüber 6,031 mMol Allyl-phenyl-thioäther gespalten wurden; dies entspricht einem Verhältnis von 1 : 2,15 .

5.6. Darstellung von 2-Methylallyl-phenyl-thioäther (18)

110,2 g (1 Mol) frisch destilliertes Thiophenol und 90,5 g (1 Mol) destilliertes Isobutenylchlorid * wurden wie in Kap. 5.2. beschrieben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 144,0 g (87,7 %); schwach hellgelbe Flüssigkeit, die sich beim Stehen an der Luft allmählich bräunlich verfärbte.

Das Präparat wurde im Wasserstrahlvakuum unter Stickstoff über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne destilliert; Ölbadtemperatur 135°C.

Ausbeute: 125,9 g (76,6 % d.Theorie); farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 104,5 - 106,5° / 13 Torr; n_D^{20} 1,5645

Reinheit: ≥99,5 % (GC)

¹H-NMR-Spektrum: siehe Abb.4 (S.13)

Analyse: C₁₀H₁₂S; C ber. 73,12 %, gef. 73,00 %; H ber. 7,36 %, gef. 7,23 %; S ber. 19,52 %, gef. 19,83 % .

5.7. Spaltung von 2-Methylallyl-phenyl-thioäther (18)

Eine Lösung von 3,285 g (20 mMol) des Thioäthers in 25 ml abso-

* Bezogen von der Fa. EGA Chemie KG Keppler & Reif,
7924 Steinheim; Kp.: 71,8 - 72,0° .

lutem THF wurde über 1 g (40 mg-Atom) Magnesiumspänen zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 0,1 ml Äthylenbromid erfolgte innerhalb weniger Minuten Schwarzfärbung; der Gilman-Test war zehn Minuten später positiv. Genau zwei Stunden nach der Äthylenbromid-Zugabe wurde die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgemisch rasch auf etwa 0°C abgekühlt. Nach Stehen über Nacht wurde von der dunkelbraunen, klaren Lösung ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt (s. Abb. 5, S. 13).

Die magnesiumorganische Lösung wurde wie üblich carboxyliert und aufgearbeitet. Man isolierte

- 0,825 g (25,1 %) Neutralsubstanzen (schwach verunreinigtes Ausgangsmaterial); entspricht einer Spaltung von $\sim 75\%$.
1,458 g (72,8 %) 3-Methyl-3-butensäure (sauber) und
1,433 g (71,5 %) Thiophenol (sauber).

Nach 24 Stunden Rückfluß unter sonst gleichen Bedingungen erhielt man

- 0,437 g (13,3 %) Neutralsubstanzen (erheblich verunreinigtes Ausgangsmaterial),
1,752 g (87,5 %) 3-Methyl-3-butensäure (sauber),
1,864 g (84,6 %) Thiophenol (sehr sauber).

5.8. Konkurrenzspaltung eines äquimolaren Gemisches von
Allyl-phenyl-thioäther (17) und 2-Methylallyl-phenyl-thioäther (18)

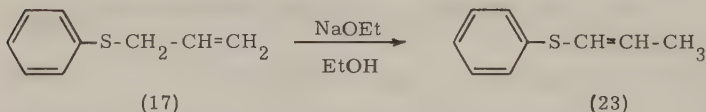
Eine Lösung von 1,500 g (10 mMol) Allyl-phenyl-thioäther (17) und 1,643 g (10 mMol) 2-Methylallyl-phenyl-thioäther (18) in 25 ml absolutem THF wurde mit 0,243 g (10 mg-Atom) Magnesiumspänen (dreifach sublimiert) solange am Rückfluß gekocht, bis alles Metall verbraucht war. Nach dem Ansäuern isolierte man die Neutralsubstanzen (vgl. Kap. 5.5.).

Nach dem ^1H -NMR-Spektrum enthielten die Neutralsubstanzen das Ausgangsmaterial Allyl- bzw. Methallyl-phenyl-thioäther im Molverhältnis 1 : 0,517. Daraus errechnet man einen Verbrauch von 6,196 mMol Allyl-phenyl-thioäther und 2,643 mMol 2-Methylallyl-phenyl-thioäther. Dies entspricht einem Verhältnis von 1 : 0,43.

6. Untersuchungen mit Phenyl-propenyl-thioäther

6.1. Darstellung von Phenyl-propenyl-thioäther (23) ¹⁶⁾

Das Präparat wurde durch basenkatalysierte Isomerisierung von Allyl-phenyl-thioäther (17) gewonnen nach:



In einem 2-Ltr.-Zweihalskolben mit Rückflußkühler wurde eine Lösung von 35 g (1,5 g-Atom) Natrium in 950 ml absolutem Äthanol bereitet; dann wurden 75,1 g (0,5 Mol) Allyl-phenyl-thioäther (17) hinzugefügt. Diese Mischung wurde nun zwölf Stunden unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde in 4 Ltr. Eiswasser gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 200 ml Äther aufgenommen, mit sehr verdünnter Salzsäure geschüttelt und schließlich neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Das fast farblose Rohprodukt (148,5 g) enthielt noch rund 50 % Äthanol.

Zur Reinigung wurde unter Stickstoff über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Nachdem bei Normaldruck die Hauptmenge des Äthanol über-

gegangen war, wurde im Wasserstrahlvakuum weiterdestilliert. Ölbadtemperatur: 135°C .

Ausbeute: 53,9 g (71,7 % d.Theorie); farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: $96-97^{\circ}/14$ Torr (Lit. ¹⁶⁾ Kp.: $61-69^{\circ} / 1,3$ Torr;
Lit. ⁵⁶⁾ Kp.: $79-80^{\circ} / 3$ Torr).

Reinheit: 91,8 %; cis/trans-Gemisch mit 50-60 % trans-Anteil ¹⁶⁾,
8,2 % Allyl-phenyl-thioäther ($^1\text{H-NMR}$).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: siehe Abb. 7 (S. 21).

6.2. Spaltung von Phenyl-propenyl-thioäther (23)

Eine Lösung von 6,016 g (40 mMol) Phenyl-propenyl-thioäther (23) in 50 ml absolutem THF wurde über 2 g (80 mg-Atom) Magnesiumspänen zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 0,2 ml Äthylenbromid färbte sich das Reaktionsgemisch innerhalb von 30 Minuten dunkel graubraun, blieb jedoch durchsichtig. Nach 185 Stunden wurde der Rückfluß abgestellt. Das Gemisch ließ man zum Absitzen der Trübung über Nacht stehen; dann wurde von der klaren magnesiumorganischen Lösung ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angefertigt (s. Abb. 6, S. 19). Es wurde carboxyliert und wie üblich aufgearbeitet. Dabei erhielt man:

2,945 g Neutralsubstanzen,
1,795 g Bicarbonat-Auszug und
2,140 g NaOH-Auszug.

Die exakte Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Auszüge ergab unter Berücksichtigung des Anteils an Allyl-phenyl-thioäther bzw. dessen Spaltprodukten folgende Nettoausbeuten:

- 33,8 % Phenyl-propenyl-thioäther (= 66,2 % Spaltung),
42,6 % (mind.) Crotonsäuren; davon 76,8 % trans- und 23,2 % cis-Crotonsäure. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit denen von authentischem Material.
58,2 % Thiophenol.

In weiteren Ansätzen wurden jeweils 20 mMol des Thioäthers in 25 ml THF mit 1 g Magnesium behandelt. Man erhielt dabei folgende Roh- bzw. Nettoausbeuten:

nach 6 1/2 Stunden Rückfluß:

- 2,605 g Neutralsubstanzen (~5 % Verunreinigungen),
0,348 g Bicarbonat-Auszug (erhebliche Verunreinigungen),
0,028 g NaOH-Auszug.

Die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren ergab

- 64,8 % (max.) Phenyl-propenyl-thioäther ($\hat{=}$ 35 % Spaltung)
26,5 % (mind.) Crotonsäuren (davon ~5 % cis-Anteil) und
28 % Thiophenol (als Diphenyldisulfid).

nach 12 Stunden Rückfluß:

- 1,421 g (47,3 %) Neutralsubstanzen
0,777 g (45,1 %) Bicarbonat-Auszug
1 g (48 %) NaOH-Auszug

nach 43 Stunden Rückfluß:

- 1,901 g Neutralsubstanzen (ca. 7 % Verunreinigung unbekannter Natur)
1,066 g Bicarbonat-Auszug und
1,106 g NaOH-Auszug (enthielt erhebl. Mengen an THF u. Äther)

Die rechnerische Auswertung der ^1H -NMR-Spektren ergab:

- 44,6 % Phenyl-propenyl-thioäther
56,5 % Crotonsäuren; davon 18,8 % cis- u. 81,2 % trans-Anteil
50 % Thiophenol, davon rund 50 % als Diphenyldisulfid

In diesem Fall war auch das unverbrauchte Magnesium zurückgewonnen worden. Einwaage: 0,998 g; Auswaage: 0,636 g. Verbrauch für 0,1 ml Äthylenbromid: 0,028 g; Verbrauch für 8,2 % (0,246 g) Allyl-phenyl-thioäther: 0,040 g. Für Phenyl-propenyl-thioäther (23) erhält man daraus einen Verbrauch von 0,294 g Magnesium; dies entspricht einer Spaltung von 65,9 %.

7. Untersuchungen über Phenyl-thioäther mit substituierten Allylresten

7.1. Darstellung von Crotyl-phenyl-thioäther (35)

In einem 1 Ltr.-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden 200 ml Aceton vorgelegt und darin unter heftigem Rühren 105 g Kaliumcarbonat suspendiert. Dann wurden nacheinander eine Lösung von 77 g (0,7 Mol) Thiophenol in 40 ml Aceton und eine Lösung von 94,5 g (0,7 Mol) Crotylbromid* in 40 ml Aceton hinzugefügt. Das turbinierte Gemisch erwärmte sich sofort zum schwachen Sieden. Als die Reaktion einige Minuten später nachließ, wurde von außen beheizt und noch weitere 12 Stunden am Rückfluß gehalten. Nach dem Erkalten wurde vom Niederschlag abdekantiert und der Rückstand mit soviel Wasser versetzt, bis sich alles gelöst hatte. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 150 ml Äther ausgeschüttelt; die Ätherauszüge mit der organischen Phase vereinigt. Dann wurde dreimal mit je 100 ml 2n-Natronlauge geschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieben 134,0 g einer schwach gelben, öligen Flüssigkeit. Das Rohprodukt wurde im Ölvakuum unter Verwendung einer 30 cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

* Crotylbromid liegt bei Raumtemperatur in einem Gleichgewichtsgemisch mit 13 % 3-Brombuten-(1) vor⁵⁷⁾.

Ausbeute: 86,2 g (75 % d. Theorie); farblose Flüssigkeit.
Siedepunkt: 83,0 - 83,5° / 2 Torr (Lit. ⁵⁸) Kp.: 106-107°/11 Torr),
 n_D^{20} 1,5700 (Lit. ⁵⁸) n_D^{25} 1,5681)
Reinheit: ≥99 %; davon ~95 % trans- und ~5 % cis-Anteil (GC).

¹H-NMR-Spektrum: siehe Abb. 11

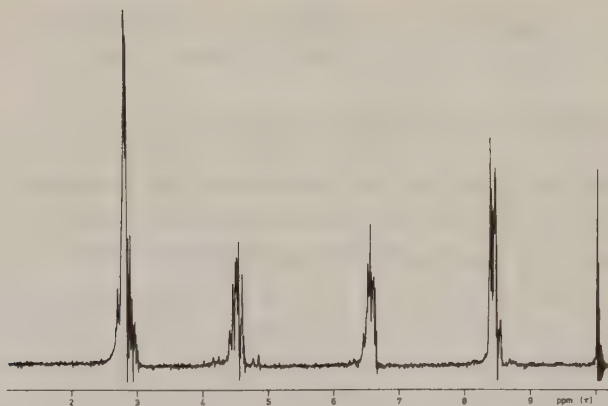


Abb. 11 ¹H-NMR-Spektrum von Crotyl-phenyl-thio-
äther (35) (CDCl₃; innerer Standard TMS).

Analyse: C₁₀H₁₂S; C ber. 73,12 %, gef. 73,14 %; H ber.
7,36 %, gef. 7,31 %.

7.2. Spaltung von Crotyl-phenyl-thioäther (35)

Eine Lösung von 3,283 (20 mMol) Crotyl-phenyl-thioäther in 25 ml THF wurde über 0,973 g (40 mg-Atom) Magnesiumspänen zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 0,1 ml Äthylenbromid färbte sich das Reaktionsgemisch innerhalb von 15 Minuten schwarz. Genau 120 Minuten nach Zugabe des Aktivierungsmittels wurde die Reaktion abgebrochen; man ließ über Nacht stehen. Von der dunkelbraunen, klaren Lösung wurde ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt (s. Abb. 8, S. 35). Nach dem Carboxylieren wurde vom Magnesium durch Glaswolle in verdünnte Salzsäure abfiltriert und sorgfältig mit THF nachgewaschen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter (5.2) beschrieben.

Magnesium (Rückwaage): 0,552 g; zur Spaltung von (35) wurden damit 0,392 g Magnesium (= 80,7 %) verbraucht.

Neutralsubstanzen: 0,967 g. Verunreinigungen max. 10 %; daneben waren noch 0,34 g Diphenyldisulfid vorhanden. Ausgangsmaterial: 0,53 g (max. , = 16,2 %).

Bicarbonat-Auszug: 1,464 g (73,1 %; sauber). 2-Methyl-2-buten-säure (37) mit ~ 9 % Methyl-vinyl-essigsäure (36) (Identifizierung durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit denen von authentischem Material). Eine Probe wurde aus Wasser umkristallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 62-63°; d. h., es handelte sich um die trans-Form der 2-Methyl-2-buten-säure ("Tiglinsäure", Lit.⁵⁹⁾ Schmp.: 63,5 - 64°). Daneben konnten Tiglinsäure und Methyl-vinyl-essigsäure auch gaschromatographisch als Methylester nachgewiesen werden.

NaOH - Auszug: 1,710 g; Thiophenol (zu max. 20 % verunreinigt). Zusammen mit dem Diphenyldisulfid aus den Neutralsubstanzen ergab dies ~78 % Thiophenol.

In weiteren Spaltungen unter gleichen Bedingungen isolierte man:

nach 1 Stunde Rückfluß:

Magnesium: 0,670 g; entspricht einem tatsächlichen Verbrauch für (35) von 0,275 g (56,5 %).

Neutralsubstanzen: 1,764 g (53,7 %); verunreinigtes Ausgangsmaterial.

Bicarbonat-Auszug: 0,925 g (46,2 %) saubere Tiglinsäure mit etwa 5 % Methyl-vinyl-essigsäure (36).

NaOH-Auszug: 1,149 g (52,1 %) stark verunreinigtes Thiophenol.

nach 3 Stunden Rückfluß:

Neutralsubstanzen: 0,685 g (max. 10 % unbek. Verunreinigungen).

Enthielt 0,049 g Diphenyldisulfid und 0,567 g (14,8 %) Ausgangsmaterial; dies entspricht einer Spaltung von 85,2 %.

Bicarbonat-Auszug: 1,475 g (73,7 %; sehr sauber). Reine Tiglinsäure.

NaOH-Auszug: 1,725 g (max. 10 % Verunreinigungen). Zusammen mit dem Diphenyldisulfid erhielt man ~78 % Thiophenol.

nach 24 Stunden Rückfluß:

Magnesium: 0,538 g ($\hat{=}$ 0,435 g Gesamtverbrauch). Zur Spaltung von (35) wurden damit 0,407 g (85,1 %) Magnesium verbraucht.

Neutralsubstanzen: 0,844 g (15 %; stark verunreinigt).

Bicarbonat-Auszug: 1,286 g (64,2 %; sauber). Tiglinsäure.

NaOH-Auszug: 1,714 g (78 %; stark verunreinigt). Enthielt ca. 75 % Thiophenol.

7.3. Darstellung von Methyl-vinyl-essigsäure (36) ³³⁾

In einem 500 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter mit Druckausgleich wurden 7,3 g (0,3 g-Atom) Magnesiumspäne mit 40 ml absolutem Diäthyläther überschichtet. Hierzu wurden dann 20 ml einer Lösung von 27 g (0,20 Mol) dest. Crotylbromid in 210 ml Äther gegeben und das Gemisch mit dem Föhn kurz erwärmt. Die Reaktion sprang sofort an. Der Rest der Lösung wurde dann innerhalb einer Stunde unter Rühren (Magnetrührer) hinzugetropft. Anschließend wurde mit Methanol/Trockeneis gekühlt und mit festem CO_2 carboxyliert. Nach dem Auftauen wurde mit verd. Salzsäure hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit je 75 ml Äther extrahiert. Aus den vereinigten Ätherphasen wurde die Carbonsäure mit Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt und durch Ansäuern mit verd. Salzsäure wieder freigesetzt. Man ätherte dreimal mit je 50 ml Et_2O aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer hinterblieben 8,15 g (40,7 %) farblohes Rohprodukt.

Zur Reinigung destillierte man im Wasserstrahlvakuum; Ölbadtemperatur $140-145^\circ$.

Feinausbeute: 4,85 g (24,3 % d. Theorie).

Siedepunkt: $81-82^\circ / 14 \text{ Torr}$ (Lit. ³³⁾ Kp.: $94^\circ / 30 \text{ Torr}$)

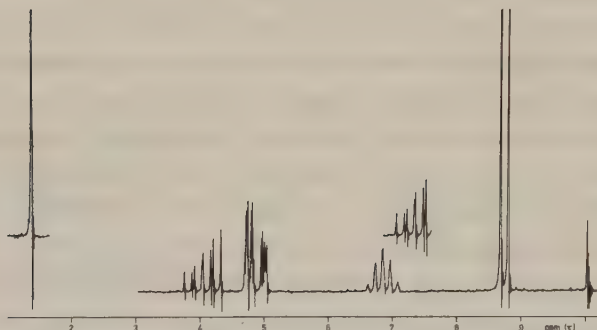


Abb. 12 ^1H -NMR-Spektrum von Methyl-vinyl-essigsäure (CDCl_3 ; innerer Standard TMS).

7.4. Konkurrenzspaltung eines äquimolaren Gemisches von Crotyl-phenyl-thioäther (35) und Allyl-phenyl-thioäther (17)

Eine Lösung von 1,502 g (10 mMol) Allyl-phenyl-thioäther (17) und 1,655 g (10 mMol) Crotyl-phenyl-thioäther (35) in 25 ml THF wurde über 0,243 g (10 mg-Atom) Magnesiumspänen (dreifach sublimiert) zum Sieden erhitzt. Rund vier Stunden nach Zugabe von 0,1 ml Äthylenbromid war das gesamte Metall verbraucht. Man ließ über Nacht stehen. Nach der sauren Hydrolyse isolierte man wie üblich die Neutralsubstanzen. Nach Auskunft des ^1H -NMR-Spektrums lagen die Ausgangsverbindungen (17) und (35) darin im Verhältnis 15 : 22 vor. Hieraus errechnet man, daß 6,636 mMol (35) bzw. 4,524 mMol (17) zurückgewonnen wurden. Dies ergab einen Verbrauch von 3,364 mMol (35) gegenüber 5,476 mMol (17) d.h. Allyl-phenyl thioäther und Crotyl-phenyl-thioäther wur-

den im Verhältnis 1 : 0,6 gespalten.

7.5. Darstellung von [Cyclopenten-(2)-yl] -phenyl-thioäther (41)

Das Präparat erhielt man durch Umsetzen von Cyclopentadienylmagnesiumbromid (dargestellt aus Äthylmagnesiumbromid und Cyclopentadien) mit Diphenyldisulfid ³⁹⁾ und anschließender partieller Hydrierung des Cyclopentadienyl-phenyl-sulfids mit Magnesium und Salzsäure (vgl. S. 78 u. 79).

In einem 1-Ltr. -Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter mit Druckausgleich wurden unter Stickstoff 36 g (1,5 g-Atom) Magnesiumspäne mit 150 ml THF überschichtet. Von einer Lösung von 55 g (0,5 Mol) Äthylbromid in 100 ml THF wurden rund 25 ml auf einmal hinzugefügt; das Gemisch wurde mit dem Föhn erwärmt, bis die Reaktion ansprang. Die restliche Lösung wurde innerhalb von 20 Minuten hinzugetropft.

Die so bereitete Lösung von Äthylmagnesiumbromid ließ man etwas abkühlen; dann wurden 40 g (0,6 Mol) unmittelbar zuvor destilliertes Cyclopentadien, gelöst in 50 ml THF, auf einmal hinzugegeben. Das Gemisch erwärmte sich kurz darauf von selbst bis fast zum Sieden und Gasentwicklung trat ein (Äthan). 15 Minuten später wurde mit einem Ölbad von außen beheizt und zur Vervollständigung der Reaktion noch eine Stunde am Rückfluß gekocht.

In die noch warme Lösung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid wurde dann eine Lösung von 109 g (0,5 Mol) Diphenyldisulfid in 150 ml THF innerhalb von 20 Minuten getropft. Dabei trat eine deutliche Erwärmung des Reaktionsgemisches ein. Nachdem die Zugabe beendet war, ließ man unter Rühren abkühlen. Der Gilman-Test war zu diesem Zeitpunkt negativ. Die Hydrolyse des Reaktionsgemisches erfolgte durch langsames Zutropfen von 300 g konz. Salzsäure unter mäßigem Rühren;

sie war nach etwa fünf Stunden beendet.

Die organische Phase wurde abgetrennt und zur Entfernung des entstandenen Thiophenols viermal mit je 100 ml 2n-Natronlauge ausgeschüttelt. Dann wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer hinterblieben 95 g Rohprodukt (schwach gelbliche Flüssigkeit).

Zur weiteren Reinigung wurde zweimal im Ölvakuum über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert. Ölbadtemperatur $135-140^{\circ}$.

Ausbeute: 22,4 g (25,4 % d. Theorie)

Siedepunkt: $104,0^{\circ}/1,8$ Torr (Lit. ⁴⁰⁾ Kp.: $190^{\circ}/15$ Torr)
 n_D^{20} : 1,5896

^1H -NMR Spektrum: s. Abb. 13

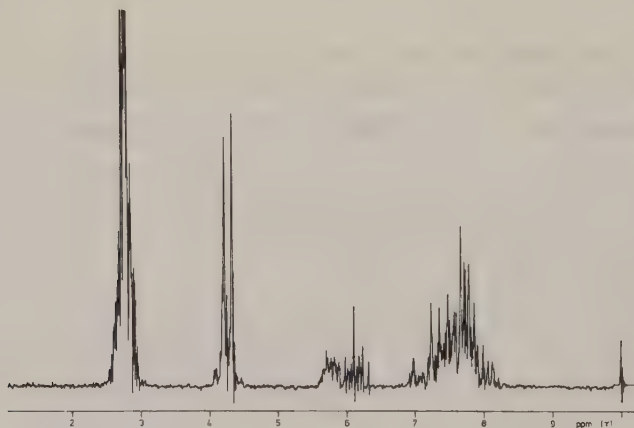


Abb. 13 ^1H -NMR-Spektrum von [Cyclopenten-(2)-yl]-phenyl-thioäther (CDCl_3 ; innerer Standard TMS).

Reinheit: $\geq 99\%$ (GC)

Analyse: $C_{11}H_{12}S$; C ber. 74,95 %, C gef. 75,32 %;
H ber. 6,86 %, H gef. 6,88 %.

7.6. Spaltung von [Cyclopenten-(2)-yl] -phenyl-thioäther (41)

Eine Lösung von 3,523 g (20 mMol) des Thioäthers in 25 ml THF wurde über 1 g (40 mg-Atom) Magnesiumspänen zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 0,1 ml Äthylenbromid erfolgte innerhalb von 15 Minuten Dunkelfärbung. Weitere 20 Minuten später war der Gilman-Test positiv. Nach vier Stunden Rückfluß wurde die Reaktion abgebrochen. Es wurde carboxyliert und aufgearbeitet wie unter (5.2) beschrieben.

Man erhielt:

Neutralsubstanzen: 2,765 g. Diese enthielten neben Spuren Diäthyläther auch 0,812 g Diphenyldisulfid. Damit blieben noch 1,948 g (55,4 %) Ausgangsmaterial.

Bicarbonat-Auszug: 0,960 g. Cyclopenten-(2)-carbonsäure (42) neben max. 7,9 % Diäthyläther und Spuren Thiophenol (1H -NMR).

NaOH-Auszug: 0,153 g Thiophenol, sehr sauber. Zusammen mit dem Diphenyldisulfid ergibt dies eine Ausbeute von 43,8 %.

In weiteren Spaltungen isolierte man:

nach 24 Stunden Rückfluß:

Neutralsubstanzen: 1,995 g. Nach Abzug von 20 % Verunreinigungen bleiben 48,3 % Ausgangsmaterial.

Bicarbonat-Auszug: 1,010 g (45,1 %). Enthielt etwas Thiophenol und andere Verunreinigungen. Cyclopenten-(2)-carbonsäure (42)

NaOH-Auszug: 1,147 g (50,1 %); sehr sauberes Thiophenol.

nach 48 Stunden Rückfluß:

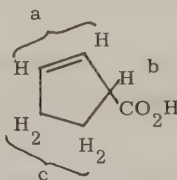
Neutralsubstanzen: 1,868 g. Nach Abzug von 0,195 g Diphenyldisulfid blieben 1,673 g (47,5 %) Ausgangsmaterial.

Bicarbonat-Auszug: 0,994 g (44,3 %) sehr saubere Cyclopenten-(2)-carbonsäure (42).

NaOH-Auszug: 1,089 g sehr sauberes Thiophenol. Zusammen mit dem Diphenyldisulfid ergab dies eine Ausbeute von 49,4 %.

Zur Identifizierung der Cyclopenten-(2)-carbonsäure (42) wurden 1,5 g Rohprodukt im Wasserstrahlvakuum mikrodestilliert. Ölbadtemperatur 170-180°. Man erhielt 1,2 g Säure vom Siedepunkt 118,0°/ 15 Torr.

¹H-NMR-Daten (CDCl₃):



a : Multiplett (τ = 4,00 - 4,43 ppm)

b : Multiplett (τ = 6,24 - 6,67 ppm)

c : Multiplett (τ = 7,37 - 8,16 ppm)

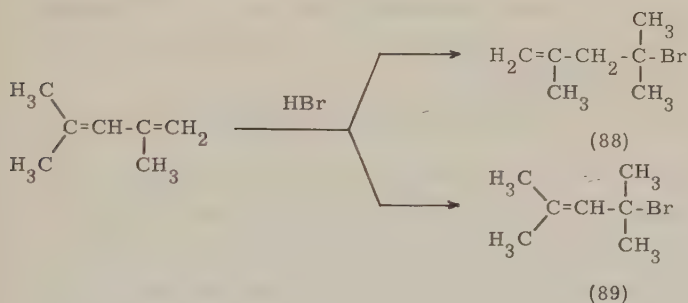
7.7. Darstellung von 1.1.3.3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäther (43)

Das Präparat wurde durch Umsetzen von 1.1.3.3-Tetramethylallylbromid mit Thiophenol erhalten.

Zur Darstellung von Tetramethylallylbromid (89) wurden 25 g (0,25 Mol) 2.4-Dimethylpentadien-(1.3) * mit doppeltem Überschuß an Brom-

* Bezogen von Fluka AG, Buchs SG (Schweiz).

wasserstoff (in Form frisch destillierter 48 %-iger Säure) versetzt und 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Dabei sollte sich der Bromwasserstoff in einem ionischen Mechanismus entsprechend der Regel von Markownikoff an das Dien anlagern nach:



wobei neben dem Additionsprodukt (88) überwiegend das 1.1.3.3-Tetramethylallylbromid (89) zu erwarten war.

Nachdem das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten gestanden hatte, wurde die organische Schicht abgetrennt; die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 25 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Bicarbonat-Lösung entsäuert, neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers hinterblieben 25,5 g Rohprodukt.

Das rohe Bromid wurde ohne weitere Reinigung mit 25 g (0,23 Mol) Thiophenol versetzt. Unmittelbar darauf trat von selbst eine starke Erwärmung des Gemisches ein. Man ließ über Nacht verschlossen stehen. Dann wurde mit Äther aufgenommen und mit 2n-Natronlauge ausgeschüttelt. Dabei erhielt man rund die Hälfte des eingesetzten Thiophenols zurück. Anschließend wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Rohausbeute: 32,7 g .

Das Produkt wurde zweimal über eine kurze Vigreux-Kolonne im Ölvakuum destilliert.

- Ausbeute: 16,5 g (32 % d. Theorie). Farblose Flüssigkeit von intensivem, äußerst anhaftendem Geruch.
- Siedepunkt: 91,0 - 92,0° / 1,5 Torr n_D^{20} 1,5482
- Reinheit: 92,7 % (^1H -NMR). Bei der Verunreinigung handelte es sich mit größter Wahrscheinlichkeit um 1,1,3-Trimethylbuten-(3)-yl -phenyl-thioäther, dessen Entstehen auf (88) zurückzuführen ist.

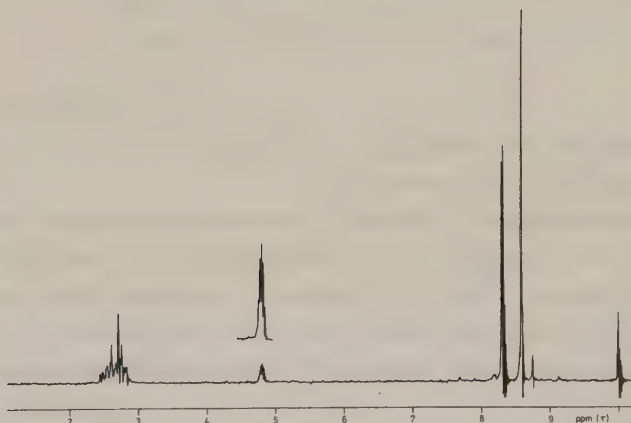


Abb. 14 ^1H -NMR-Spektrum von 1,1,3,3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäther (CDCl_3 ; innerer Standard TMS).

- Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{S}$; C ber. 75,67 %, C gef. 75,71 %;
H ber. 8,79 %, H gef. 8,75 %.

Es ist bemerkenswert, daß sich das Präparat ohne Schwierigkeiten destillieren ließ, während der analoge Sauerstoff-Äther wegen Zersetzung nicht

destillierbar ist ⁶⁰⁾. Ähnliches wurde auch bei den Halogeniden beobachtet; während sich das Tetramethylallylchlorid wegen Zersetzung nicht thermisch behandeln läßt ⁶⁰⁾, kann man das Bromid (89) durchaus unter vermindertem Druck destillieren ⁶¹⁾.

7.8. Spaltung von 1.1.3.3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäther (43)

Eine Lösung von 4,127 g (20 mMol) des Thioäthers in 25 ml THF wurde wie unter (5.2) beschrieben mit 1 g (~ 40 mg-Atom) Magnesiumspänen zur Reaktion gebracht. Trotz deutlichen Thiophenol-Geruches, was auf Spaltung hinwies, blieb der Gilman-Test negativ. Nach 24 Stunden Rückfluß wurde die tiefschwarze Lösung carboxyliert und wie üblich aufgearbeitet.

Man erhielt:

Neutralsubstanzen: 1,939 g

Bicarbonat-Auszug: 0,339 g

NaOH-Auszug: 1,691 g (sehr sauberes Thiophenol).

Nach Auskunft des ¹H-NMR-Spektrums enthielten die Neutralsubstanzen neben 0,179 g (4,7 %) Ausgangsmaterial 1,461 g einer neuen Verbindung, bei der es sich vermutlich um das Wurtzkupplungs-Produkt Di-Tetramethylallyl (45) handelte (¹H-NMR, MS). Um dies zu bestätigen, wurde die fragliche Komponente mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie abgetrennt (Säule 4 m, 20 % OV 17 auf Kieselgur 0,2 - 0,3 mm Ø).

Mol. Gew.: 194 (MS); ber. 194,36

Analyse: C₁₄H₂₆; C ber. 86,52 %, C gef. 86,19 %;
H ber. 13,48 %, H gef. 13,22 %.

8. Untersuchungen mit Benzyl-phenyl-thioäther

8.1. Darstellung von Benzyl-phenyl-thioäther (49)

Das Präparat wurde wie unter (5.1) beschrieben aus Benzylbromid und Thiophenol hergestellt.

In einem 1-Ltr. -Dreihalskolben wurde eine Suspension von 75 g Kaliumcarbonat in 100 ml Aceton bereitet und mit einer Lösung von 55 g (0,5 Mol) Thiophenol in 50 ml Aceton versetzt. Man erhitzte unter heftigem Rühren bis zum Sieden und tropfte dann langsam eine Lösung von 85,5 g (0,5 Mol) frisch destilliertem Benzylbromid zu. Die Zugabe war nach 20 Minuten beendet. Anschließend kochte man das Gemisch noch eine Stunde am Rückfluß; dann ließ man zum Abkühlen über Nacht stehen. Man versetzte mit soviel Wasser, bis der gesamte Festkörper in Lösung gegangen war. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit je 150 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 100 ml 2n-Natronlauge ausgeschüttelt, mit reichlich Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels hinterblieben 97,6 g einer gelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen kristallin erstarrte.

Das Rohprodukt wurde zweimal aus absolutem Äthanol umkristallisiert (2 ml Äthanol pro Gramm Substanz). Man erhielt:

nach dem 1. Umkristallisieren: 71,1 g schwach gelblich gefärbtes Kristallpulver; noch sehr schwacher Geruch nach Benzylbromid.

nach dem 2. Umkristallisieren: 61,3 g farbloses Kristallpulver von eigentümlichem Geruch.

Feinausbeute: 61,2 %

Schmelzpunkt: 43,0 - 44,5° (Lit.⁶²⁾ Schmp.: 44,5°)

¹H-NMR-Spektrum: s. Abb. 9 (S.47)

8.2. Spaltung von Benzyl-phenyl-thioäther (49)

4,006 g (20 mMol) des Thioäthers wurden mit 1 g (~ 40 mg-Atom) Magnesium in THF in der üblichen Weise zur Reaktion gebracht. Nach zwei Stunden wurde der Rückfluß abgebrochen. Von der erkalteten metallorganischen Lösung wurde ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt (s. Abb. 10, S. 47). Dann wurde carboxyliert und wie unter (5.1) beschrieben aufgearbeitet.

Neutralsubstanzen: 0,205 g. Diese enthielten Ausgangsmaterial, Dibenzyl und Toluol (^1H -NMR, GC, MS) im Molverhältnis 7,5 : 5,4 : 2,7, außerdem Diphenyldisulfid in geringer Menge. Die absoluten Werte konnten nur annähernd bestimmt werden, weil neben geringfügiger Verunreinigung durch Siliconfett eine weitere, noch nicht identifizierte Verbindung in nennenswerter Menge vorlag. Man ermittelte 2 % Ausgangsmaterial ($\hat{=}$ 98 % Spaltung), 2,9 % Dibenzyl und 0,9 % Toluol. Der Anteil an Diphenyldisulfid betrug max. 0,016 g.

Bicarbonat-Auszug: 2,165 g (reine Phenylelessigsäure)

NaOH-Auszug: 2,137 g. Davon waren 1,732 g Thiophenol und 0,405 g Phenylelessigsäure.

Gesamtausbeute Phenylelessigsäure: 2,571 g (94,4 %)

Gesamtausbeute Thiophenol: 1,748 g (79,3 %)

Nach einer Stunde Rückfluß erhielt man:

Neutralsubstanzen: 0,142 g

Bicarbonat-Auszug: 2,115 g

NaOH-Auszug: 1,570 g

Die Auswertung ergab:

2,5 % Ausgangsmaterial, 0,6 % Dibenzyl, 74,1 % Phenylelessigsäure und 64,2 % Thiophenol.

8.3. Konkurrenzspaltung eines äquimolaren Gemisches von
Allyl-phenyl-thioäther (17) und Benzyl-phenyl-thioäther (49)

Eine Lösung von 2,003 g (10 mMol) Benzyl-phenyl-thioäther und 1,502 g (10 mMol) Allyl-phenyl-thioäther in 25 ml THF wurde über 0,243 g (10 mg-Atom) Magnesium solange gekocht, bis alles Metall verbraucht war (0,1 ml Äthylenbromid). Dann wurde carboxyliert, angesäuert und nach Entfernen von Carbonsäure und Thiophenol die Neutralphase isoliert. Nach Auskunft des ^1H -NMR-Spektrums lagen darin die beiden Ausgangsverbindungen im Verhältnis 1 : 1 vor.

9. Untersuchungen über Phenyl-thioäther mit β -ständiger
Carbonylgruppe

9.1. Darstellung von Carbäthoxymethyl-phenyl-thioäther (58)

Man erhielt das Präparat aus Chloressigsäureäthylester und Thiophenol in Aceton in Gegenwart von Kaliumcarbonat (vgl. 5.1.).

In einem 1-Ltr. -Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer wurden 300 ml Aceton vorgelegt und in dieses 150 g Kaliumcarbonat löffelweise unter Rühren eingetragen. Zu dieser heftig turbinierten Suspension wurden dann 110,2 g (1 Mol) Thiophenol gegeben und anschließend eine Lösung von 122,6 g (1 Mol) Chloressigsäureäthylester (nach einschlägiger Methode aus Chloressigsäure und Äthanol in Ggw. von konz. Schwefelsäure bereitet; Kp. 141-142°; Ausbeute 67 %) in 100 ml Aceton hinzuetropft. Die Umsetzung erfolgte spontan unter starker Erwärmung, so daß das Reaktionsgemisch alsbald zu sieden begann. Die Tropfgeschwindigkeit wurde so eingestellt, daß

ein gleichmäßiger, schwacher Rückfluß erfolgte. Die Zugabe war nach 15 Minuten beendet. Es wurde noch weitere 30 Minuten am Rückfluß gehalten und dann zum Abkühlen stehengelassen.

Das Reaktionsgemisch, ein feiner, weißer Brei, wurde in einem großen Scheidetrichter mit ca. 1 Ltr. Wasser versetzt und geschüttelt, wobei sich zwei klare Phasen ausbildeten. Die organische Schicht wurde abgetrennt, die wäßrige dreimal mit je 150 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, dann neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers hinterblieben 191,3 g (97,5 %) einer hellgelben Flüssigkeit. Das Rohprodukt wurde im Ölvakuum über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ölbadtemperatur 185°C.

Ausbeute: 150,7 g (76,8 % d. Theorie); farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 140° / 6 Torr
 n_D^{20} 1,5447

Reinheit: ≥ 99 % (GC)

Analyse: $C_{10}H_{12}O_2S$; C ber. 61,20 %, C gef. 61,48 %;
 H ber. 6,16 %, H gef. 6,12 %.

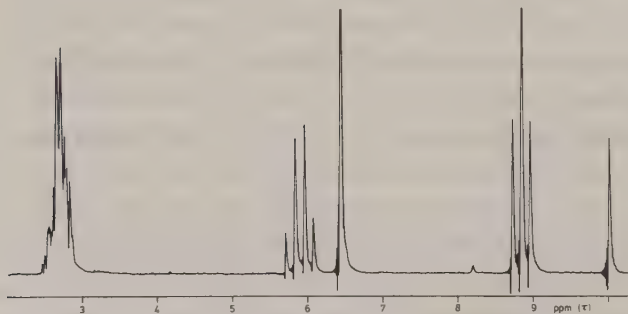


Abb. 15 1H -NMR-Spektrum von Carbothoxymethyl-phenylthioäther ($CDCl_3$; innerer Standard TMS).

9.2. Spaltung von Carbäthoxymethyl-phenyl-thioäther (58)

Eine Lösung von 3,930 g (20 mMol) des Thioäthers in 25 ml THF wurde über 0,988 g (~ 40 mg-Atom) Magnesiumspänen zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 0,1 ml Äthylbromid kochte man noch 17 1/2 Stunden am Rückfluß. Der Gilman-Test blieb (erwartungsgemäß) negativ, obwohl ein starker Thiophenolgeruch auf Spaltung hinwies. Das Reaktionsgemisch zeigte bereits zwei Minuten nach Zugabe des Aktivierungsmittels eine beginnende Gelbfärbung in der Durchsicht, die sich im Verlauf der Reaktion nach orange vertiefte. Daneben beobachtete man eine allmählich zunehmende, grünliche Fluoreszenz. Nach dem Erkalten wurde vom Magnesium abgetrennt und dieses zurückgewogen. Man erhielt 0,575 g , entsprechend einem Gesamtverbrauch von 0,423 g; zur eigentlichen Spaltung wurden somit 0,395 g (81,3 %) verbraucht.

Die Aufarbeitung des sauer hydrolysierten Rohproduktes lieferte an Neutralsubstanzen: 1,291 g; praktisch reines Diphenyldisulfid (NMR), entspricht 58,6 % Thiophenol.

NaOH-Auszug: 1,368 g stark verunreinigtes Thiophenol.

Weitere 1,2 g nicht identifizierten Materials isolierte man aus dem angesäuerten Waschwasser der Neutralsubstanzen.

In einem neuen Ansatz fand man nach zwei Stunden Rückfluß unter sonst gleichen Bedingungen einen Netto-Verbrauch an Magnesium von 65,8 %. In weiteren Ansätzen unter identischen Bedingungen fand man nach zwei Stunden Rückfluß 64,4 % bzw. 66,2 % Magnesiumverbrauch, nach sechs Stunden Rückfluß 80,8 %.

Bei einer Spaltung von 20 mMol des Thioäthers in 50 ml THF mit 1,001 g Magnesium wurden 75,1 % des Metalls verbraucht (2 Stdn. Rückfluß).

In allen Fällen gab das Hydrolysat eine starke Eisen (III)-chlorid-Reaktion, konnte jedoch wegen seiner Alkali-Empfindlichkeit chemisch nicht weiter aufgetrennt werden.

Die Mikrodestillation des Reaktionsproduktes aus dem 2. Ansatz (1 - 1,4 Torr, Ölbadtemperatur $\sim 180^{\circ}$) ergab lediglich 1,41 g Thiophenol; die Hauptmenge des eingesetzten Rohproduktes (4,16 g; in THF/Äther-Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet) blieb als dunkelbraunes Material von teeriger Konsistenz im Rückstand, gab jedoch ebenfalls noch eine (schwächere) Eisen (III)-chlorid-Reaktion.

In einer weiteren Spaltung (20 mMol Thioäther, 25 ml THF) verwendete man nur noch 0,243 g (10 mg-Atom) Magnesium. In diesem Fall war das Aktivierungsmittel bereits in der Kälte hinzugefügt worden. Dabei beobachtete man, daß die Reaktion schon ansprang, als die Lösung erst lauwarm war. Nachdem das Metall verbraucht war, hydrolysierte man die hellgelbe, schwach hellgrün fluoreszierende Lösung mit verd. Salzsäure. Man trennte die gelbliche, organische Schicht ab, ätherte die wäßrige Schicht dreimal mit je 50 ml Diäthyläther aus, wusch die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 25 ml Wasser und schließlich mit gesättigter Natriumchloridlösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Das Rohprodukt (~ 4 g) wurde im Ölvakuum mikrodestilliert. Dabei erhielt man bis $\sim 30^{\circ}/1,5$ Torr im wesentlichen Thiophenol (0,44 g) und zwischen 30 und $110^{\circ}/1,5$ Torr 0,62 g einer farblosen Flüssigkeit, welche eine starke Eisen (III)-chlorid-Reaktion gab, nach Auskunft ihres ^1H -NMR-Spektrums jedoch überwiegend Ausgangsmaterial enthielt.

Um eine größere Menge Rohprodukt zur Destillation zur Verfügung zu haben, wurde die Spaltung in einem größeren Ansatz wiederholt: man kochte eine Lösung von 20 g (~ 100 mMol) Thioäther in 125 ml THF über 1,2 g (50 mg-Atom) Magnesium (0,2 ml Äthylenbromid), bis alles Metall verschwunden war (über Nacht). Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben.

Um die Lösungsmittelreste zu entfernen, wurde in einer kleinen Destillationsapparatur mit kurzer Kolonne zunächst im Wasserstrahlvakuum (17 Torr) langsam erwärmt (Ölbad bis 90°). Es sammelte sich sehr wenig Destillat bei 25° (THF). Als der Siedepunkt über 30° stieg, wurde die Vorlage gewechselt; man erhielt eine Fraktion bei $60^{\circ}/17$ Torr. Als die Destillationsgeschwindigkeit nachließ, ersetzte man durch Ölvakuum; diese 2. Fraktion siedete jetzt bei $28^{\circ}/0,3$ Torr (nach dem ^1H -NMR-Spektrum praktisch reines Thiophenol; 3,15 g, z. T. in der Kühlfalle). Während des darauffolgenden Temperaturanstiegs auf 112° wurde bei 0,3 Torr eine dritte Fraktion aufgefangen, bei der es sich laut GC und ^1H -NMR-Spektrum überwiegend um Ausgangsmaterial handelte (2,9 g). Daneben war mindestens eine neue Verbindung in nennenswerter Menge enthalten. Bei 112° (konstant) wurden 0,81 g einer 4. Fraktion aufgefangen; der Anteil an Ausgangsmaterial war zu Gunsten der neuen Verbindung erheblich zurückgegangen. Schließlich wurden noch 0,2 g einer fünften Fraktion erhalten ($112^{\circ}/0,3$ Torr; Kp. später fallend). Neben überwiegendem Anteil an neuer Verbindung und weniger Ausgangsmaterial war eine kleine Menge einer zweiten, neuen Verbindung enthalten.

Im Massenspektrum der 4. Fraktion konnten folgende Molekül-Peaks zugeordnet werden (vgl. S. 72-76):

166	:	Thiophenylaceton (57)
168	:	(57) + 2 H
192	:	(67) + 2 H - H_2O
196	:	Ausgangsmaterial
208	:	(67)
210	:	(67) + 2 H
218	:	Diphenyldisulfid
238	:	(61)
280	:	(63)

9.3. Darstellung von Thiophenylaceton (57)

Das Präparat erhielt man durch Umsetzen von Bromaceton mit Natriumthiophenolat in Äthanol.

a) Bromaceton ⁶³⁾

In einem 1 Ltr.-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, kleinem Tropftrichter und KPG-Rührer wurde eine Mischung von 96,6 g Eisessig, 100 g (1,72 Mol) Aceton und 450 ml Wasser unter Rühren auf dem Wasserbad ($\sim 90^{\circ}$) auf $70-80^{\circ}$ erhitzt. Dann wurden 276 g (1,725 Mol) Brom so hinzugetropt, daß sich die Lösung bis zum nächsten Tropfen jeweils wieder entfärbt hatte. Nach rd. zwei Stunden war die Bromzugabe beendet. Nach dem Abkühlen wurde zum Entsäuern löffelweise unter Rühren mit 247 g Natriumhydrogencarbonat versetzt. Hierbei sammelte sich am Boden eine braune Flüssigkeit, welche abgetrennt und über Calciumchlorid getrocknet wurde.

Rohausbeute: 127,0 g (53,8 %).

Zur Reinigung wurde über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne im Wasserstrahlvakuum destilliert (Ölbad $80-85^{\circ}$).

Ausbeute: 64,6 g (47,2 %); Siedepunkt: $45-47,5^{\circ}$ / 17,5 Torr
(Lit. ⁶³⁾ Kp.: $40-42^{\circ}$ / 13 Torr)

b) Thiophenylaceton ⁶⁴⁾

In einem 2 Ltr.-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, kleinem Tropftrichter und Magnetrührer wurde eine Lösung von 11,5 g (0,5 g-Atom) Natrium in einem Liter absolutem Äthanol bereitet und mit 55,1 g (0,5 Mol) Thiophenol versetzt. In die noch warme, wasserklare Lösung wurden 68,5 g (0,5 Mol) Bromaceton unter Rühren hinzugetropt, wobei sich das Reaktionsgemisch zu einem sehr schwachen Rückfluß erwärmte und allmählich eine orangebraune Färbung annahm. Nachdem etwa 2/3

des Bromacetons zugetropft waren, begann langsam ein farbloser, kristalliner Niederschlag (NaBr) auszufallen. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 1,5 Ltr. Wasser versetzt, wobei sich dunkle, ölige Tropfen abschieden. Es wurde viermal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach Abziehen des Äthers und des Äthanol erhielt man ein uneinheitliches, noch wasserhaltiges Rohprodukt. Die rotbraune, organische Phase wurde von der milchig trüben, wäßrigen Schicht getrennt und im Wasserstrahlvakuum über eine kurze Kolonne destilliert (Ölbad 180-185°).

Ausbeute: 62,7 g (75,4 %); dunkelgelbes Öl

Siedepunkt: 150°/18 Torr (Lit. ⁶⁵) Kp.: 143-145°/15 Torr)

Das Produkt erstarrte im Kühlschrank zu einer braunen Masse. Zur weiteren Reinigung wurde zweimal aus absolutem Äthanol umkristallisiert (3 ml Äthanol pro Gramm Substanz; die Mutterlaugen wurden nicht verwertet).

Feinausbeute: 33,2 g (39,9 % d.Theorie); farblose Nadeln

Schmelzpunkt: 34,5 - 35,5° (Lit. ⁶⁴) Fp.: 36°).

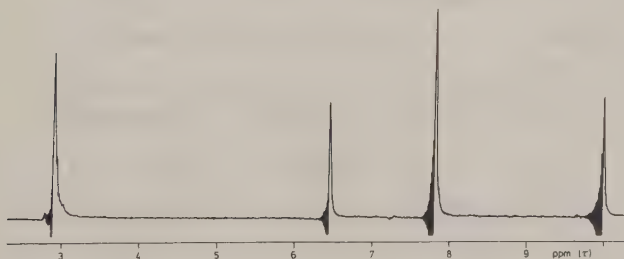


Abb. 16 ¹H-NMR-Spektrum von Thiophenylacetone
(CDCl₃; innerer Standard TMS).

- 15) D.R. Dimmel u. S.B. Gharpure, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3991 (1971).
- 16) D.S. Tarbell u. M.A. McCall, J. Amer. Chem. Soc. 74, 48 (1952).
- 17) N.W. Cusa u. F.S. Kipping, J. Soc. Chem. Ind. 53, 213 T (1934).
- 18) J. Rosendahl, A.-M. Kristiansen u. J. Munch-Petersen, Acta chem. scand. 24, 2641 (1970).
- 19) T. Chaudron, Compt. Rend. (C) 265, 277 (1967).
- 20) E.A. Braude u. J.A. Coles, J. Chem. Soc. (London) 1951, 2078, 2085.
- 21) D.Y. Curtin u. E.E. Harris, J. Amer. Chem. Soc. 73, (a) 2716, (b) 4519 (1951).
- 22) A.S. Dreiding u. R.J. Pratt, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1902 (1954).
- 23) D.Y. Curtin, H.W. Johnson, Jr. u. E.G. Steiner, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4566 (1955).
- 24) F.G. Bordwell u. P.S. Landis, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1593 (1957).
- 25) A.N. Nesmeyanov, A.E. Borisov u. N.A. Volkenau, Isvest. Acad. Nauk. S.S.S.R., 992 (1954) C.A., 49, 6892 (1955) .
- 26) A.N. Nesmeyanov u. A.E. Borisov, Tetrahedron 1, 158 (1957).
- 27) D.Y. Curtin u. J.W. Crump, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1922 (1958).
- 28) T. Yoshino u. Y. Manabe, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2860 (1963).
- 29) D.J. Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry", 1. Aufl., S. 48, Academic Press New York, N.Y., 1965.

- 30) M.S. Silver, P.R. Shafer, J.E. Nordlander, C. Rüchardt u.
J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2646 (1960);
D.J. Patel, C.L. Hamilton u. J.D. Roberts, ebenda 87,
5144 (1965).
- 31) A. Maercker, Liebigs Ann. Chem. 730, 91 (1969).
- 32) J.J. Eisch u. A.M. Jacobs, J. Org. Chemistry 28, 2145
(1963).
- 33) J.F. Lane, J.D. Roberts u. W.G. Young, J. Amer. Chem. Soc.
66, 543 (1944).
- 34) S. Branner-Jørgensen u. A. Berg, Acta chem. scand. 20,
2192 (1966).
- 35) J. Sauer u. W. Braig, Tetrahedron Letters (London) 1969,
4276.
- 36) Dissertation P. Güthlein, Universität Erlangen-Nürnberg, S.40
(1973).
- 37) J. Houben u. L. Kesselkaul, Ber. deutsch. chem. Ges. 35,
2522 (1902).
- 38) D. Seebach, Synthesis 1969, 22.
- 39) G.H. Wiegand, J.R. Petersen u. S.-L. Yu, Int. J. Sulfur Chem.,
A, Vol. 2, Nr. 4, 295 (1972).
- 40) M. Mousseron u. Mitarb., Bull. Soc. Chim. France 1948, 87.
- 41) G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Powell, K. Wade,
"Einführung in die metallorganische Chemie", 1. Aufl., S. 58,
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1972.
- 42) C. Ivanoff u. P. Markov, Naturwissenschaften 50, 688 (1963).
- 43) H.P. Koch, J. Chem. Soc. (London) 1949, 387.
- 44) H. Mohler u. J. Hartnagel, Helv. chim. acta 25, 860 (1942).

- 45) G.M. Bennet u. W.A. Berry, J. Chem. Soc. (London) 1927, 1677.
- 46) M. Simonetta u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 76, 18 (1954).
- 47) R.M. Beesley, C.K. Ingold u. J.F. Thorpe, J. Chem. Soc. (London) 107, 1080 (1915); C.K. Ingold, ebenda 119, 305, 951 (1921); G.A.R. Kon, A. Stevenson u. J.F. Thorpe, ebenda 121, 650 (1922).
- 48) G. Stork, P. Rosen, N. Goldman, R.V. Coombs u. J. Tsuji, J. Amer. Chem. Soc. 87, 275 (1965).
- 49) M.E. Howden u. J.D. Roberts, Tetrahedron (London) 19, Suppl. 2, 403 (1963).
- 50) R. Gerdil, J. Chem. Soc. (B) 1966, 1071.
- 51) M.J. Baldwin u. R.K. Brown, Can. J. Chem. 43, 2621 (1965).
- 52) J.G. Krause u. S. Perreault, Chem. Comm. 1972, 591.
- 53) G. Hesse, "Chromatographisches Praktikum", 1. Aufl., S. 55, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1968.
- 54) O. Schales, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 119 (1937).
- 55) C.D. Hurd u. H. Greengard, J. Amer. Chem. Soc. 52, 3356 (1930).
- 56) E.N. Karaulova, D. Sh. Meilanova u. G.D. Galpern, Zhur. Obshchei Khim. 27, 3034 (1957). C.A. 52, 8074 i (1958).
- 57) W.G. Young u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 58, 441 (1936).
- 58) E.G. Kataev, G.A. Chmutova u. E.G. Yarkowa, Zh. Org. Khim. 3 (12), 2188 (1967). C.A. 68, 68588 g (1968).

- 59) W.G. Young, R.T. Dillon u. H.J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2531 (1929).
- 60) C.D. Hurd u. F.L. Cohen, J. Amer. Chem. Soc. 53, 1920, 1921 (1931).
- 61) J.P. Bianchini u. A. Guillemonat, Bull. Soc. Chim. France 1968 (5), 2123.
- 62) R. Pummerer, Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 1406 (1910).
- 63) Levene, Org. Synth. 10, 12 (1930).
- 64) W. Autenrieth, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 163 (1891).
- 65) A. Delisle, Liebigs Ann. Chem. 260, 252 (1890).
-

LEBENS LAUF

Hans-Joachim Jaroschek

geboren am 16.10.1940 in Neiße/OS; verheiratet seit 8.2.1973.

Eltern: Dr. Josef Jaroschek, prakt.Arzt, u. Emmy Jaroschek, geb. Trinczek.

Im Frühjahr 1945 Flucht aus Prag (CSSR) nach Freyung bei Passau/Ndb.

Nach 4-jährigem Besuch der Volksschule Freyung Eintritt in das Hum. Gymnasium in Passau im Sept. 1950; dort im Juni 1960 Abitur.

Von Oktober 1960 bis Ende 1961 Bundeswehr (Pz Aufkl); entlassen als Fähnrich d.R.

Im Oktober 1961 Immatrikulation an der Universität Erlangen-Nürnberg; im SS 1962 Aufnahme d. Studiums d. Chemie. Im Nov. 1965 Diplom-Chemiker-Vorprüfung.

Von Juli bis November 1966 Industriepraktikum bei Scientific Atlanta Inc., Atlanta, Ga., USA.

Im Mai 1969 mündl. Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.

Von Juni 1969 bis Oktober 1970 Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Maercker.

Druck: HOGL, Erlangen Hauptstr. 109